PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 7. LWÓW, LIPIEC 1927. ROCZNIK XI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

STANISŁAW MICEWICZ.

ROZKŁAD WODY ORAZ WODNYCH ROZTWORÓW CHLORKÓW PRZEZ PYŁEK ŻELAZA.

Rozkład pary wodnej przez żelazo należy zaliczyć do zjawisk, których poznanie stało się jedną z podstaw chemji, na reakcji:

$$3\ Fe + 4\ H_2O \rightleftarrows Fe_3O_4 + 4\ H_2$$

udowadniał bowiem w 1781 r. Lavoisier skład chemiczny wody. Przebieg tej reakcji w granicach temperatur 200—1000° badał później St. Claire Deville[1]), w nowszych czasach G. Preuner[2]). Od 1794 roku (Coutelle) rozkład pary wodnej, oraz wody ciekłej pod ciśnieniem przez żelazo w celu otrzymania wodoru, dokonywany jest w technice; różne pomysły i aparaty związane z tą reakcją lub regeneracją utlenionego żelaza są przedmiotem bardzo licznych patentów opracowanych głównie przez Bergiusa i Messenheimera[3]). Aż do czasu wprowadzenia metod otrzymywania wodoru z gazu wodnego, sposób ten obok elektrochemicznego można było uważać za najdogodniejszą metodę fabrykacji wodoru.

Rozkład pary wodnej według podanej reakcji zaczyna zdaniem wspomnianych badaczy zachodzić w poważniejszej ilości dopiero przy temperaturach powyżej 150° C. Pogląd ten nie liczy się z faktem, że żelazo w odpowiednio rozdrobionej formie utlenia się w wodzie bardzo łatwo i uwalnia wodór w temperaturach niższych od punktu wrzenia wody. Ilości wywiązanego

¹) St. Claire Deville, Lieb. Ann. **157**, 71 (1871).

²) G. Preuner, Z. physik. Chem. **47**, 385 (1904); Chem. Zentr. 1904 I 1120.

³) D. R. P. 244732, 254593, 258053, 262831, 267594, 268062, 268339, 277501.

wodoru są bardzo znaczne, jeżeli np. użyć do rozkładu wody żelaza w pyłku. Ogrzewając do wrzenia takie żelazo, (Mercka, ferrum metalicum pulv. Ph. G. IV). w destylowanej i wygotowanej wodzie, otrzymywałem wywiązywanie się wodoru z szybkością wskazaną w tablicy I. Żelazo zawierało 99,983% *Fe*, było więc ono prawie chemicznie czyste. Dla dokonania doświadczenia posługiwałem się aparatem przedstawionym na rys. 1.

TABLICA I.

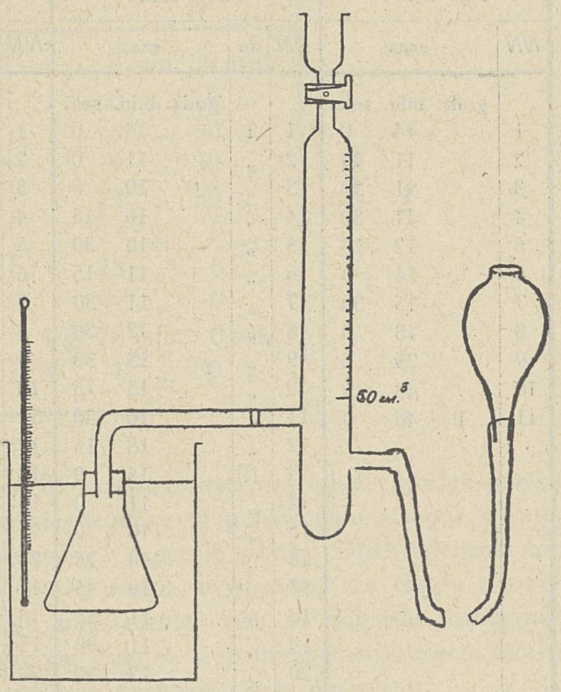
NN	czas	*NN*	czas
1	5 min. 0 sek.	12	5 min. 30 sek.
2	3 „ 45 „	13	6 „ 0 „
3	3 „ 45 „	14	6 „ 0 „
4	4 „ 0 „	15	8 „ 30 „
5	4 „ 0 „	16	11 „ 0 „
6	4 „ 30 „	17	18 „ 15 „
7	4 „ 30 „	18	21 „ 0 „
8	4 „ 30 „	19	30 „ 15 „
9	4 „ 45 „	20	35 „ 15 „
10	5 „ 0 „	21	39 „ 30 „
11	5 „ 15 „	22	1 g. 10 „ 30 „

Kolba Erlenmayera o pojemności $^1/_{10}$ *l* połączona rurką z azotomierzem na 50 cm^3, wypełniona wodą, zawiera 20 *g* żelaza w pyłku. Kolba jest zanurzona do wrzącej wody. Wodór wywiązuje się po pewnej chwili i zbiera się w azotomierzu. W tablicy I mamy podane, z zaokrągleniem do $^1/_4$ minuty, kolejne okresy czasu, w których azotomierz się wypełniał wodorem. Po każdem napełnieniu azotomierza wodór wypierano wodą przez podniesienie gruszki, bez przerwy w biegu doświadczenia. Jak widać z tablicy, czas wywiązywania się 50 cm^3 wodoru w tych warunkach i na początku doświadczenia wynosił minimalnie $3^3/_4$ minuty, następnie w miarę utleniania się żelaza szybkość wywiązywania się wodoru zaczęła maleć, początkowo wolno, potem bardzo prędko, w określeniu Nr. 19 trzeba było $^1/_2$ godziny na wypełnienie azotomierza, w określeniu 22 zgórą godzinę. Wówczas doświadczenie przerwano, próbkę osadu utlenionego żelaza poddano analizie przez rozpuszczenie w kwasie solnym, a po utlenieniu na trójwartościowe, strącono amonjakiem, wyżarzono na Fe_2O_3 i zważono.

0,5710 *g* osadu dało 0,7393 Fe_2O_3 czyli 90,45% *Fe*.

Osad miał wygląd czarnego proszku, z wyniku analizy widać, że był on mieszaniną $FeO + Fe$. Ponieważ czyste FeO zawiera 77,7% *Fe*, w osadzie tym było zatem jeszcze 12,8% nieutlenionego żelaza.

Po dokonaniu opisanego doświadczenia i przekonaniu się o łatwości z którą żelazo w pyłku rozkłada wodę ciekłą, powstała myśl zbadania w podobny sposób szybkości wywiązywania się wodoru oraz stopnia utlenienia żelaza w wypadku, jeżeli żelazo w pyłku gotować nie w wodzie czystej, lecz w wodnych roztworach obojętnych soli, przedewszystkiem chlorków. Na razie doświadczenie takie miało za cel umożliwienie podniesienia temperatury cieczy cokolwiek powyżej 100° C, w przypuszczeniu, że rozkład wody nastąpi wówczas znacznie prędzej. Lecz zaraz pierwsze doświadczenia wskazały, że żelazo w roztworach różnych chlorków zachowuje się bardzo różnie, w niektórych wypadkach rozkład wody jest powolniejszy, w innych znacznie szybszy, niż w wypadku działania żelaza w pyłku na wodę czystą.



Rys. 1.

Wyniki tych doświadczeń, uzyskane z roztworami chlorku sodu, potasu, wapnia i magnezu, zebrane są w tablicy II. Stężenia roztworów były tak dobrane, że na 100 cm^3 wody i 20 *g* żelaza wypadało zawsze 25 *g* bezwodnej soli. Temperatura kąpieli, o ile nie jest wskazana, wynosiła 100°.

S ó l k u c h e n n a roztworzona zmniejsza szybkość rozkładu wody przez żelazo znacznie. Minimalny czas wypełnienia azotomierza wyniósł $11^1/_2$ minuty, jedenaste określenie czasu 1 i $^3/_4$ godziny, gdy w wypadku wody czystej 11 określenie trwało 5 i $^1/_4$ minuty. Analiza utlenionego żelaza w tym wypadku wykazała: 0,8399 *g* dało 1,1120 *g* Fe_2O_3 czyli 93,72% *Fe*, w osadzie było ok. 16% żelaza nieutlenionego.

Podwyższenie stężenia roztworu soli kuchennej oraz temperatury nie dało korzystniejszych wyników. W tablicy III podano wyniki doświadczenia wykonanego z około 40% roztworem soli przy temperaturze 106—108°. Początkowo wodór wywiązywał się cokolwiek szybciej, niż w roztworze 25%, potem jednakże wywiązywanie się ustało. Doświadczenie wykonywano w kąpieli z kwasu siarkowego.

TABLICA II.

25% $NaCl$				25% KCl					25% $CaCl_2$				25% $MgCl_2$				
NN	czas			NN	dn	czas			NN	dn	czas		NN	dn	t^0	czas	
	godz.	min.	sek.			godz.	min.	sek.			min.	sek.				min.	sek.
1		14	0	1	I		15	0	1	I	9	0	1	I	100	2	45
2		11	45	2	„		11	0	2	„	6	45	2	„	96	2	30
3		11	30	3	„		10	0	3	„	6	30	3	„	94	3	15
4		11	30	4	„		10	15	4	„	6	45	4	„	89	4	15
5		12	15	5	„		10	30	5	„	6	45	5	„	91	4	45
6		14	0	6	„		11	15	6	„	7	0	6	„	92	4	15
7		15	30	7	„		11	30	7	„	7	0	7	„	94	5	0
8		18	0	8	„		12	30	8	„	8	15	8	„	95	4	15
9		25	0	9	„		13	30	9	„	8	15	9	„	97	3	45
10		48	15	10	„		15	15	10	„	8	30	10	„	97	4	30
11	1	46	0	11	„		16	30	11	„	9	15	11	„	98	4	15
				12	„		18	15	12	„	9	45	12	„	„	4	30
				13	II		15	0	13	„	10	0	13	„	„	4	30
				14	„		11	0	14	„	10	0	14	„	„	5	0
				15	„		10	0	15	„	12	0	15	„	„	4	45
				16	„		10	15	16	„	12	30	16	„	99	5	15
				17	„		10	45	17	II	14	45	17	„	100	6	30
				18	„		11	15	18	„	13	30	18	„	„	4	30
				19	„		11	30	19	„	14	30	19	„	„	5	45
				20	„		12	30	20	„	16	45	20	„	„	5	45
				21	„		13	30	21	„	16	45	21	„	„	6	30
				22	„		15	15	22	„	23	0	22	„	„	7	0
				23	„		16	30	23	III	23	0	23	„	„	7	15
				24	„		18	15	24	„	23	45	24	„	„	7	30
				25	„		21	0	25	„	24	30	25	„	„	7	30
				26	„		36	30	26	IV	30	0	26	II	97	10	45
				27	III		43	0	27	„	33	0	27	„	98	11	15
				28	„		46	30	28	„	41	45	28	„	99	12	15
				29	„		54	30	29	„	46	45	29	„	100	13	0
				30	IV	1	7	45	30	„	51	30	30	„	„	13	45
													31	„	„	15	30
													32	III	„	17	30
													33	„	„	17	30
													34	„	„	18	15
													35	„	„	19	45
													36	„	„	22	30
													37	„	„	24	0
													38	„	„	26	30
													39	„	„	29	0
													40	IV	„	32	30
													41	„	„	32	30
													42	„	„	32	45
													43	„	„	33	45
													44	„	„	38	30
													45	„	„	40	45

TABLICA III.

NN	t^0	czas
1	106^0	8 min. 30 sek.
2	„	8 „ 0 „
3	„	8 „ 30 „
4	107^0	9 „ 30 „
5	108^0	13 „ 30 „
6	„	14 „ 0 „
7	107^0	23 „ 0 „
8	108^0	52 „ 0 „
9	„	1 g. 28 min. 0 sek.
10	„	3 „ 1 „ 30 „

Chlorek potasu (tablica II) roztworzony, powoduje również pewne zwolnienie tempa wywiązywania się wodoru w porównaniu z wodą czystą, lecz wodór uwalnia się równomierniej i znacznie dłużej. Doświadczenia nie można było zakończyć w jeden dzień, wodór wywiązywał się ciągle z szybkością zmiejszającą się względnie nieznacznie, tak, że należało rozciągnąć je na kilka dni. Dopiero w czwartym dniu na wypełnienie azotomierza trzeba było czekać przeszło godzinę, wówczas doświadczenie przerwano.

Analiza osadu utlenionego w tym wypadku wykazała:

0,8288 *g* dało 1,0899 Fe_2O_3 czyli 91.98% *Fe*, wynik gorszy niż w wypadku wody czystej pomimo znacznie dłuższego ogrzewania.

Zgoła inne wyniki dały chlorki metali dwuwartościowych, wywiązanie się wodoru było nie tylko dłuższe i równomierniejsze, lecz jak w wypadku chlorku magnezu, z początku tak szybkie, że dla opanowania reakcji i dla uniknięcia strat wodoru trzeba było przejściowo temperaturę kąpieli obniżyć aż do 89^0. Reakcja ta chwilami bywała tak burzliwa i swym przebiegiem różniła się od reakcyj poprzednich tak dalece, że porównać ją można raczej z typowem działaniem kwasu mineralnego na żelazo. Doświadczenia przerwano w czwartym dniu, chociaż wodór wywiązywał się jeszcze nadal i osady poddano analizie.

Osad po ogrzewaniu w roztworze chlorku wapnia:

0,7766 *g* dało 0,9943 *g* Fe_2O_3 czyli 88,54% *Fe*.

Osad po ogrzewaniu w roztworze chlorku magnezu:

0,9667 *g* dało 1,1218 *g* Fe_2O_3 czyli 81,16% *Fe*.

TABLICA IV.

Zestawienie analiz osadów utlenionego żelaza.

w roztworze	H_2O	25% $NaCl$	25% KCl	25% $CaCl_2$	25% $MgCl_2$
% Fe	90.55	93.72	91.98	89.54	81.16

Wyniki omówione dotychczas świadczą, że roztwór chlorku magnezu, z pośród roztworów chlorków zbadanych pod względem oddziaływania na żelazo, zachowuje się odmiennie, wodór wywiązuje się szybciej a żelazo utlenia się łatwiej i lepiej. Poza temi objawami rzuca się odrazu w oczy różnica w wyglądzie roztworów po usunięciu utlenionego żelaza; o ile roztwory $NaCl$, KCl i $CaCl_2$ są bezbawne a przy pomocy bardzo czułych barwnych reakcyj można w nich wykryć zaledwie ślady żelaza, roztwory chlorku magnezu są wyraźnie zielonkawo żółte i zawierają większą ilość roztworzonego żelaza. Roztwory te, przy próbach stężenia, podczas wyparowywania wydzielają nawet charakterystyczny osad wodzianu żelaza.

Jeżeli więc żelazo podczas ogrzewania w roztworze chlorku magnezu poszło w pewnej ilości do roztworu, należało oczekiwać, że odpowiednia, równoważna ilość magnezu w postaci tlenku lub wodorotlenku powinna znaleść się w osadzie. Wiadomo, że chlorek magnezu ogrzewany w wodzie lub na powietrzu do temperatury nieco powyżej 100^0 C dysocjuje z wydzieleniem chlorowodoru, tworząc zasadowy trudnorozpuszczalny oksychlorek. Istnienie jednakże zasadowego oksychlorku magnezu jest wogóle podawane w wątpliwość [1]), gdyż chlorowodór można z niego wymyć łatwo gorącą wodą i wówczas pozostaje tylko tlenek magnezu. Tak również z osadów otrzymywanych po ogrzewaniu chlorku magnezu z wodą i żelazem, chlorek pozwalał się usunąć zupełnie przez wymycie gorącą wodą i na nierozpuszczalny zasadowy oksychlorek magnezu nie natrafiłem, natomiast magnez, jak zobaczymy w dalszym ciągu, opada i znajduje się w osadzie.

Fakt, że żelazo rozpuszcza się w roztworze chlorku magnezu, zaś magnez osiada w postaci nierozpuszczalnej, wyjaśnić może bardzo prosta reakcja:

$$MgCl_2 + 2\,H_2O + Fe = FeCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2,$$

albo przypuszczając powstawanie przejściowe oksychlorku magnezu:

$$2\,MgCl_2 + H_2O = Mg_2OCl_2 + 2\,HCl$$

$$Fe + 2\,HCl = FeCl_2 + H_2,\quad Mg_2OCl_2 + H_2O = Mg\,(OH)_2 + MgCl_2,$$

jako wynik ostateczny tych reakcyj otrzymujemy wywiązywanie się wodoru, przechodzenie żelaza w postaci chlorku do rozczynu, przy równoczesnem

---

[1]) p. Abegg, Handb. anorg. Chem. II str. 52 (1905).

osiadaniu nierozpuszczalnego wodorotlenku, względnie tlenku magnezu. Naturalnie, że są to reakcje uboczne, obok reakcji rozkładu wody przez żelazo, tworzenia się tlenków żelaza i wywiązywania wodoru.

Dalsze badania dotyczyły już wyłącznie rozkładu wody przez żelazo w roztworze chlorku magnezu, który, jak widzieliśmy, zdaje się mieć odmienny charakter niż rozkład wody w roztworach innych chlorków. Tablica V podaje szybkość wywiązywania się wodoru w roztworze 120 *g* $MgCl_2 . 6\ H_2O$ w 100 cm^3 wody z 20 *g* *Fe*, przy temperaturze powyżej 100° C (do 111° C).

TABLICA V.

NN	t^0	czas	*NN*	t^0	czas
1	75—82°	8 min. 15 sek.	16	111—109°	2 min. 30 sek.
2	82—85°	5 „ 30 „	17	102—110°	2 „ 15 „
3	85—88°	4 „ 45 „	18	110°	2 „ 45 „
4	88—89°	4 „ 0 „	19	110—108°	3 „ 15 „
5	89—92°	4 „ 0 „	20	108—110°	3 „ 30 „
6	92—95°	3 „ 15 „	21	110—108°	5 „ 15 „
7	95—101°	2 „ 45 „	22	108—107°	5 „ 45 „
8	101—102°	2 „ 30 „	23	107—109°	4 „ 30 „
9	102—103°	2 „ 30 „	24	109°	4 „ 30 „
10	103—105°	2 „ 15 „	25	109—108°	5 „ 30 „
11	105—108°	2 „ 15 „	26	108°	5 „ 45 „
12	108—109°	2 „ 0 „	27	108—110°	5 „ 15 „
13	109—111°	1 „ 45 „	28	110—107°	5 „ 30 „
14	110—111°	1 „ 45 „	29	107—110°	5 „ 30 „
15	111°	1 „ 45 „	30	110°	6 „ 30 „

Analiza osadu utlenionego żelaza, po dłuższem przemywaniu gorącą wodą aż do zupełnego zaniku reakcji na chlor, dokonana jak poprzednio po rozpuszczeniu w kwasie solnym przez strącenie amonjakiem w obecności chlorku amonu:

0,4422 *g* dały 0,5031 *g* Fe_2O_3 czyli 79,57% *Fe*
0,5599 „ „ 0,6386 „ „ „ 79,77% „

Dla oznaczenia magnezu strąconego do osadu, trzeba było cokolwiek większą ilość rozpuścić w kwasie solnym, strącić żelazo amonjakiem jako wodorotlenek, odsączyć strącony wodorotlenek, znowu rozpuścić w kwasie solnym i strącić amonjakiem, połączone przesącze wyparować i wyprażyć dla usunięcia chlorku amonu, po rozpuszczeniu zaś w kwasie solnym magnez

strącić w normalny sposób jako fosforan magnezo-amonowy, ważony po wyprażeniu jako pirofosforan.

Ta cokolwiek długa droga była konieczna dla ilościowego wydobycia małych ilości magnezu z wielkiej masy żelaza.

2,9840 *g* dały 0,0498 $Mg_2P_2O_7$ czyli 0,819% MgO.

Próby ilościowego oznaczenia żelaza które przeszło do roztworu napotykały trudności, tak na drodze wagowej jak i objętościowej; w pierwszym wypadku strącał się wraz z żelazem magnez, pomimo wszelkie wysiłki, w drugim, przy próbach miareczkowania nadmanganianem uwalniający się chlorowodór, mimo stosowania metody Volharda, uniemożliwiał otrzymanie zdatnych i wiarygodnych wyników. Chodziło zaś tutaj o ilości drobne, bo mniejsze niż 0,1% roztworzonego żelaza, znajdujące się w silnie stężonym roztworze chlorku magnezu. Oznaczenie ilościowe żelaza roztworzonego było ważne, gdyż jeżeli wytrącanie magnezu i rozpuszczanie się żelaza, miało odbywać się według reakcji:

$$MgCl_2 + Fe + 2\ H_2O = FeCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2$$

to stosunek $\frac{Fe}{MgO} = \frac{55,84}{40,32} = 1,385$. Znając wagę osadu utworzonego, jego skład i ilość żelaza, które przeszło do roztworu, mógłbym ten stosunek wyliczyć i w ten sposób potwierdzić słuszność swych przypuszczeń.

Oznaczenia żelaza rozpuszczonego w roztworze chlorku magnezu dokonano kolorymetrycznie. Roztwór chlorku magnezu zadano dla utlenienia żelaza kwasem azotowym, rozcieńczono w kolbie miarowej do 1 *l* i przy pomocy 10% roztworu rodanku potasu wywołano czerwone zabarwienie. Równolegle przyrządzono wzorcowy roztwór chlorku żelazowego zawierający dokładnie 0,0001703 *g* żelaza w cm^3, zabarwiony również roztworem rodanku. Oba roztwory porównywane w kolorymetrze zanurzeniowym [1]) dały:

$C_x : C = h : h_x$, gdzie

C_x i C są to nieznane i znane stężenia,

h_x i h wysokości warstw, przy których uzyskuje się jednolite zabarwienia.

$$C_x = 0,0001703 \times \frac{27,1}{91,5} = 0,0000504\ g\ Fe \text{ w } cm^3 \text{ roztworu}$$

chlorku magnezu rozcieńczonego albo, 0,05% *Fe* w roztworze pierwotnym.

Otrzymany stosunek $\frac{Fe}{MgO}$ zupełnie odbiega od przewidywanej liczby 1,385. Analizy wykazały, że znacznie więcej magnezu zostaje strącone,

---

[1]) Tauchkolorimeter p. Lunge-Berl. Chem. tech. Unters.-Met. I 270 (1921).

a żelaza znacznie mniej się rozpuszcza niż z powyżej podanej reakcji i proporcji można było oczekiwać.

Doświadczenie, którego wyniki podaje tablica VI, miało na celu określenie wpływu stężenia roztworu chlorku magnezu i temperatury do ok. 120° C. Roztwór zawierał 120 *g* $MgCl_2 . 6\ H_2O$ w 50 cm^3 wody, żelaza 20 *g*, po 25 określeniach, gdy tempo wywiązywania się wodoru zmalało, dodano jeszcze 50 cm^3 wody.

TABLICA VI.

NN	t^0	czas	*NN*	t^0	czas
1	85—90°	5 min. 30 sek.	16	118—119°	2 min. 30 sek.
2	90—94°	4 „ 0 „	17	119—120°	2 „ 45 „
3	94—06°	4 „ 15 „	18	120°	3 „ 30 „
4	96—98°	4 „ 15 „	19	120—119°	4 „ 0 „
5	98—100°	4 „ 0 „	20	119—120°	4 „ 0 „
6	100—103°	4 „ 0 „	21	120—118°	6 „ 30 „
7	103—104°	4 „ 0 „	22	118—122°	4 „ 0 „
8	104—108°	3 „ 45 „	23	122—121°	7 „ 0 „
9	108—111°	2 „ 45 „	24	121—120°	7 „ 30 „
10	111—114°	2 „ 30 „	25	120—119°	11 „ 0 „
11	114—116°	2 „ 15 „	26	107°	11 „ 0 „
12	116—118°	2 „ 0 „	27	107—109°	9 „ 30 „
13	118°	2 „ 30 „	28	109—107°	11 „ 0 „
14	118°	2 „ 30 „	29	107—109°	12 „ 45 „
15	118°	2 „ 30 „	30	109—110°	13 „ 30 „

Szybkość wywiązywania się wodoru w tym wypadku była cokolwiek mniejsza niż w poprzednim, znajduje to analogję w znanym fakcie, że kwasy o słabszem stężeniu zwykle gwałtowniej działają na żelazo, niż kwasy wysokostężone. Analizy:

Oznaczenie żelaza w osadzie:

0,4722 *g* osadu dały 0,5065 Fe_2O_3 czyli 75,02% *Fe*,
0,4270 „ „ „ 0,4586 „ „ 75,12% „

Oznaczenie magnezu w osadzie:

2,1355 osadu dały 0,0550 *g* $Mg_2P_2O_7$ czyli 0,93% *MgO*.

Oznaczenie kolorymetryczne żelaza w roztworze:

$$C_x = 0{,}0001703 \times \frac{22{,}5}{61{,}3} = 0{,}0000625\ g Fe \text{ w } cm^3 \text{ roztworu, czyli } 0{,}06\%\ Fe.$$

Osad żelaza utlenił się poraz pierwszy zupełnie, t. j. nie zawierał on żelaza metalicznego i przy zalaniu kwasem wodoru nie wywiązywał, część zaś żelaza utleniła się, jak świadczy analiza, na tlenek trójwartościowy. Ilość magnezu w osadzie znaczna, zbliża się do 1%, ilość zaś żelaza, która przeszła do roztworu nieznaczna i, jak w poprzednim wypadku, nie pozostająca do osadzonego magnezu w prostym stosunku stechiometrycznym.

Redukcja nitrobenzenu na anilinę żelazem w pyłku i chlorkiem magnezu.

Współpracownik inż. J. Kiełczewski.

(Komunikat tymczasowy).

Gdy przystępowaliśmy do prób nad powyższą redukcją, nie znaliśmy jeszcze pracy R. E. Lyonsa i L. T. Smitha[1]), która w międzyczasie ukazała się w druku. Chemicy ci redukowali różne nitrozwiązki aromatyczne przy pomocy opiłków żelaznych i roztworów soli kuchennej albo chlorku żelazowego. Stwierdzają oni, że w roztworze soli kuchennej redukcja idzie wolniej niż w roztworze chlorku żelazowego, t. j. że wogóle wpływ soli kuchennej jest niekorzystny. Również wielkie znaczenie dla redukcji posiada ich zdaniem stopień rozdrobienia żelaza, który wpływa tak na czas, jak też i wydajność produktu końcowego. Spostrzeżenia te pokrywają się w zupełności z naszemi, natomiast, opierając się na badaniach opisanych w niniejszym artykule, wiadomem nam było zgóry, że najodpowiedniejszym chlorkiem dla redukcji będzie chlorek magnezu i w tym kierunku rozpoczęliśmy próby, które obecnie, wobec ogłoszenia pracy Lyonsa i Smitha, publikujemy, chociaż jeszcze bynajmniej nie są one zakończone.

Wstrząsając nitrobenzen z roztworem wodnym chlorku magnezu i żelazem w pyłku otrzymuje się gęsty, galaretowaty osad, który, jak przypuszczamy, jest identyczny z opisanem przez D. Tombecka[2]) połączeniem aniliny z chlorkiem magnezu, o wzorze $(C_6H_5NH_2)_2 . MgCl_2 . 6\ H_2O$. Związek ten ogrzewany w wodzie rozpada się na chlorek magnezu i anilinę. Dotychczas połączenia tego nie izolowaliśmy i nie badaliśmy, lecz traktowaliśmy je jako produkt przejściowy, który przerabialiśmy na anilinę w następujący sposób:

25 *g* nitrobenzenu pomieszanych w kolbie z roztworem 100 *g* krystalicznego chlorku magnezu w 100 cm^3 wody, ogrzewa się na łaźni wodnej i wsypuje porcjami, często i energicznie wstrząsając kolbą, 40 *g* żelaza w pyłku. Po pewnym czasie kolba wypełnia się ciemno-zieloną galaretowatą masą. Zawartość kolby ogrzewa się następnie do wrzenia na chłodnicy zwrotnej, dopóki nie zaniknie zapach nitrobenzenu (4—5 godz.), rozcieńcza wodą, zadaje ługiem sodowym i odpędza anilinę z parą wodną. Wydajność aniliny 75—80% teorji.

---

[1]) R. E. Lyons i L. T. Smith, Ber. **60**, 173 (1927).

[2]) D. Tombeck, Ann. chim. phys. (7), **21**. 383; Chem. Zentr. 1900 II 1152.

Redukcja nitrozwiązków aromatycznych przez żelazo w pyłku i roztwór chlorku magnezu jest nadal tematem naszej pracy i prawdopodobnie wkrótce będziemy mogli ogłosić swoje dalsze spostrzeżenia.

Zusammenfassung.

Die Spaltung des Wassers und wässeriger Chloridlösungen durch Eisenpulver.

Eisenpulver (D. A. B. 5) zersetzt das Wasser bei der Siedetemperatur ziemlich heftig unter Wasserstoffentwicklung. Arbeitet mann statt im reinem Wasser in einer wässerigen Chloridlösung, so verläuft die Wasserstoffentwicklung in Chlornatrium und Chlorkaliumlösungen träger, in Chlorcalciumlösung etwas besser, am schnellsten in einer Chlormagnesiumlösung. Die Resultate sind in Tabl. I für reines Wasser angegeben, in Tab. II für 25% $NaCl$, KCl, $CaCl_2$ und $MgCl_2$-Lösungen. Die Zahlen zeigen die Entwicklungszeit von je 50 cm^3 Wasserstoff an.

Des weiteren wurde die Entwirkung von Eisenpulver auf Chlormagnesiumlösung von höherer Konzentration und bei höherer Temperatur untersucht. Es wurde dabei festgestellt, daß kleine Mengen Eisen in Lösung gehen, und Magnesium als Oxyd bezw. Hydroxyd ausgefällt wird. Da Magnesiumchlorid bei höherer Temperatur Chlorwasserstoff abgibt, so kommt hier folgende Reaktion in Betracht:

$$MgCl_2 + 2\ H_2O + Fe = FeCl_2 + Mg(OH)_2 + H_2,$$

jedoch stimmen die analytischen Daten, für das Verhältnis von gelöstem Eisen und niedergeschlagenem Magnesium, damit nicht überein.

Zum Schluß, wurde in einer vorläufigen kurzen Mitteilung eine Metode angegeben, schnell Nitrobenzol mit Magnesiumchloridlösung und Eisenpulver zu Anilin zu reduzieren. Es bildet sich dabei ein Zwischenprodukt, welches die Verfasser für das von D. Tombeck beschriebene Doppelsalz von Anilin und Magnesiumchlorid halten.

Weiter wurden die Resultate besprochen, welche R. E. Lyons und L. T. Smith bei der Reduktion von aromatischen Nitrokörpern mit Eisenspänen und Natrium bezw. Eisenchlorid erhalten haben. Die Verfasser sind der Ansicht, daß Magnesiumchloridlösungen sich zur solchen Reduktionen am besten eignen; die Bearbeitung dieses Themas wird forgesetzt.

Warszawa. Prac. Chem. Of. Sz. Inż.

MICHAŁ BORNSTEIN.

O ZASTOSOWANIU SYSTEMU PREMJOWEGO W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM.

Odczytując dzieła najwybitniejszych naszych i obcych dziejopisów z ubolewaniem stwierdzić należy, że niedocenionemi są wpływy wynalazków technicznych na rozwój ludzkości.

Odkrycie Ameryki np. tworzy nowy okres historji powszechnej, jakkolwiek zdobywcy-hiszpanie opanowani żądzą zbogacenia się zdemoralizowali i rozpili tuziemców dla łatwiejszego wyzyskania bogactw naturalnych, zdziesiątkowali ludność straszną ospą i w następstwach stworzyli handel murzynami dla ciężkiej pracy na plantacjach celem wyzyskania w sposób zwierzęcy

energji muskularnej murzynów. Zaś prace uczonych i techników mniej hałaśliwie od awanturniczych żeglarzy dążą do utylizacji energji zawartej w paliwie i wpływają bardziej dobroczynnie na rozwój ludzkości, niż tysiąclecia poprzedzające wynalazek maszyny parowej.

Podczas, gdy odkrycie Ameryki stworzyło okropny handel niewolnikami, utylizacja energji paliwa przerzuciła tą ciężką i niewydajną pracę muskułów ludzkich na maszynę parową i obok każdego dorosłego mężczyzny stanęło 20 żelaznych niewolników wykonywujących na skinienie najcięższą pracę, zastosowanie zaś silników do lokomocji na ziemi, wodzie i w powietrzu zbliżyło wszystkie narody świata dla wspólnej kulturalnej pracy. I przyjdzie czas, że całą fizyczną pracę przyjmą na siebie maszyny, dla człowieka pozostanie zaś to, czego żadna maszyna nie jest w stanie wykonać a mianowicie praca twórcza oraz dozór nad prawidłowem funkcjonowaniem maszyny.

Jest to jednakże ideałem przyszłości nietylko dla nas, gdzie ciężki stan finansowy nie pozwala na należyty rozwój pracy maszynowej, lecz i dla Ameryki, która w rozwoju swym przemysłowym przewodzi światu całemu. Dążyć przeto musimy, aby pracę ludzką utylizować w sposób racjonalny i humanitarny przez usunięcie zbędnych i męczących ruchów i przez dobór pracowników odpowiednich do danej pracy zwiększyć wydajność pracy, dążąc jednocześnie do polepszenia warunków materjalnych pracowników. Że to da się osiągnąć, może służyć przykładem Ford, który płacąc najwyższe stawki swym pracownikom, kilkakrotnie wyższe niż w Europie, zasypuje jednakże nas swymi samochodami, a to tylko dzięki wysoko postawionej organizacji.

Jest rzeczą jasną, że ani system dniówkowy, który nie pozwala zdolniejszym robotnikom się wysunąć, który stawia na jednym poziomie i leniwego i pracowitego pracownika, ani system akordowy, który przeciąża robotnika i niedba o należytą organizację pracy, gdyż jak słusznie twierdzi Emerson (Dwanaście zasad wydajności) płaca akordowa (od sztuki) jest opartą na wytężeniu, płaca premjowa za czas na wydajności. Różnica między tymi dwoma systemami ma podłoże fizjologiczne. Płaca akordowa bez unormowania czasu jest powrotem do poziomu dzikości, normowanie czasu jest krokiem naprzód, taksamo jak pociąg koleji żelaznej idący podług rozkładu jest postępem w porównaniu z dostarczaniem nowin zapomocą jeźdźców konnych w czasie nieokreślonym.

Jedynie przeto system premjowy oparty na chronometrażu, studjach ruchów i uwzględniający niezbędne przy każdej pracy przerwy dla odpoczynku zwiększyć potrafi wydajność pracy i zarobki robotników. System premjowy oparty o naukową organizację pracy („Scientific Management“) zyskuje w Ameryce coraz więcej zwolenników nietylko ze strony pracodawców lecz i robotników, tak że prezes „American Federation of Labor“ p. W. Green złożył deklarację w „Taylor Society“ w grudniu 1925 r. „Poglądy robotników zorganizowanych na problemy przemysłowe uległy już

zmianie. Federacja nasza z każdym dniem coraz więcej zdaje sobie sprawę, że praca dobrze wykonana, zwiększenie wydajności, usunięcie marnotrawstwa mogą spodować podwyżkę płac i stworzyć warunki bardziej pomyślne dla pracównika". Słusznie też twierdzi włoski inżynier Francesco Mauro (Medjolan) w interesującej pracy p. t. „Le role des Ingenieurs Conseils dans l'Organisation Scientifique du travail". „Hasło walki między klasami otrzymało więc cios śmiertelny, jak również system ograniczania wydajności robotników; byli oni bowiem dotąd przekonani, że „zabezpieczenie ich pracy, jak również utrzymanie wysokich zarobków, zależy od zwolnienia tempa produkcji i myśleli oni, że podniesienie wydajności powiększa proporcjonalnie liczbę bezrobotnych, a wzrost zaofiarowanych sił roboczych — wywołuje zniżkę płac" (P. Devinat). Obecnie „robotnicy wierzą mocno, że jeżeli wogóle cena wszystkich produktów może być zmniejszona, to tylko dzięki polepszeniu wydajności zarówno robotnika, jak i kierownika, oraz przez usunięcie marnotrawstwa i wprowadzenie metod ekonomicznych" (Green).

Artykuł inż. Francesco Mauro opublikowany został w oryginale francuskim i tłómaczeniu polskim w Nr. 2 Przeglądu Organizacji (rok 1926). Posiadamy już i w naszym piśmiennictwie szereg prac o systemie premjowym, jak np. prof. E. Hauswalda „Płace premjowe Rowana i kołowe" (Przegląd techniczny 1923), „Akord czasowy" (czasopismo techniczne 1923), Dra Inż. A. Rotherta „Jaki system płacy stosować". Na pierwszym zjeździe naukowej organizacji pracy w Warszawie w r. 1924 wygłosili odczyty z tej dziedziny prof. E. Hauswald „Koszt wytwarzania i jego zależność od czasu i wydajności", oraz Prof. Dr. Inż. A. Rothert „Znaczenie oszczędności czasu i udział robotników i majstrów w oszczędności osiągniętej". Prace te jednakowoż mają charakter raczej naukowy. O praktycznem zastosowaniu systemu premjowego znajdujemy artykuł inż. Alfreda Kwiecińskiego w Nr. 3 za rok 1927 Przeglądu Organizacji p. t. „Premje za wydajność w górnictwie".

Jak wykazała Ankieta o produkcji przemysłowej w różnych krajach świata, wykonana przez Międzynarodowe Biuro pracy, systemy płac oparte na wydajności wpływają pobudzająco na pracę robotnika (Międzynarodowe Biuro Pracy „Ankieta o wytwórczości" z przedmową do wydania polskiego Alberta Thomas'a, dyrektora międzynarodowego Biura pracy, przekład z francuskiego Marji Sokalowej) musimy przeto i my niepozostać w tyle i zabrać się do pracy celem podniesienia wydajności. O ile jednakże w przemyśle mechanicznym już u nas stosują system premjowy (we fabryce amunicyjnej „Pocisk", tak przy nabojach, jak i warsztatach stosowany jest od dłuższego czasu system premjowy płac z wynikiem dodatnim) to w bliżej nas obchodzącym przemyśle chemicznym system premjowy nie jest dotąd stosowany, sądzę przeto, że zainteresują się nasi czytelnicy wynikami, które otrzymaliśmy przez stosowanie systemu premjowego w fabryce Sp. Akc. „Żelatyna".

Jak wiadomo największą rolę przy systemie premjowym odgrywa ścisłe

określanie wydajności pracy, ustalone drogą studjów ruchów i chronometrażu, co jest podstawą naukowej organizacji pracy. Nie chcąc zbytnio rozszerzać ram referatu, nie mogę się bliżej zająć sprawą studjów ruchów, odeślę przeto Szan. Czytelników do artykułu mego p. t. „O naukowej organizacji w przemyśle chemicznym“ (Przem. Chem. 9, 243); zresztą już w najbliższej przyszłości wyjdzie nakładem Instytutu Naukowej Organizacji praca F. B. Gilbretha — „Badanie ruchów“ — zajmująca się bliżej tym problemem.

Zwrócić jednak muszę uwagę na to, że ustalenie drogą chronometrażu i studjów ruchów stawki premjowej musi być uskutecznione bardzo ściśle, gdyż pod żadnym pozorem nie może uledz zmianie. Nic tak bowiem nie demoralizuje robotników, jak zmiana stawki, a jak mi jednak dobrze wiadomo, w licznych wypadkach przemysłowcy, wadliwie ustalając stawki akordowe i widząc, że robotnik zarabia w ich mniemaniu zbyt wiele, obcinają stawki, co zniechęca robotnika do zwiększenia wydajności przez odszukiwanie łatwiejszych i wydatniejszych systemów pracy. Raz ustalona stawka nie może być zmienioną, choćby ustalona była z krzywdą dla przedsiębiorcy, gdyż wzbudzi brak zaufania ze strony klasy robotniczej i utrudni dalsze reformy.

Gdyby Taylor w swoim czasie był oświadczył (Irving Fischer), że zapłata raz ustalona naukowo nie może być zmniejszona (z wyjątkiem nadzwyczajnego wypadku) i gdyby dodał, że każdy robotnik, któryby został pozbawiony swego miejsca przez zastosowanie naukowej organizacji winien być z konieczności przyjęty na inną posadę, — najbardziej ciężkie zarzuty, czynione mu przez robotników upadłyby odrazu.

Widzimy stąd, że do należytej organizacji pracy przystąpić należy ostrożnie i ustaloną stawkę zmienić można li tylko przy zasadniczej reorganizacji systemu pracy. Dla łatwiejszej orjentacji osiągniętych wyników przez stosowanie systemu premjowego przy fabrykacji żelatyny muszę podać choćby w zarysie opis tej fabrykacji.

Żelatyna fabrykuje się u nas z odpadków garbarskich. Zagranicą wyrabiają też żelatynę z kości, a to w ten sposób, że kości wyborowe przeważnie odpadki tokarskie traktuje się kwasem solnym dla usunięcia części mineralnej i otrzymaną w ten sposób część organiczną po wapniowaniu i wypłókaniu, inaczej tak zwaną osseinę gotuje się w gorącej wodzie otrzymując galaretę żelatynową, zaś roztwór części mineralnej kości w kwasie solnym osadza się wapnem otrzymując cenny produkt nawozowy.

Odpadki garbarskie przewozi się do fabryki bądź furmankami, bądź wagonami i wrzuca się zapomocą wideł do płóczek celem gruntownego wymycia (o ile z jakichkolwiek powodów odpadki te nie mogą natychmiast być przerobione, należy je ułożyć w chłodnem miejscu i warstwowo zalać mlekiem wapiennym, aby się nie psuły). Wymywanie tych odpadków musi być gruntowne, gdyż są zanieczyszczone mechanicznie, zawierają też pewną ilość produktów gnilnych. Wymywanie odbywa się w płóczkach, przypomi-

nających holendry w papierniach lub też w bardziej nowoczesnych conerollerach, gdzie w okrągłej kadzi stożek opatrzony w żebra znajduje się w ruchu obrotowym i postępowym i porusza odpadki skórne w wodzie znajdującej się w ciągłym ruchu. Woda powinna napływać dołem zaś ściekać górą. Wymyte w płóczkach odpadki (skórki) usuwa się zapomocą wideł z płóczek do wózków i przewozi do dołów wapiennych betonowych, gdzie odpadki zalane mlekiem wapiennym pozostają do dwóch miesięcy.

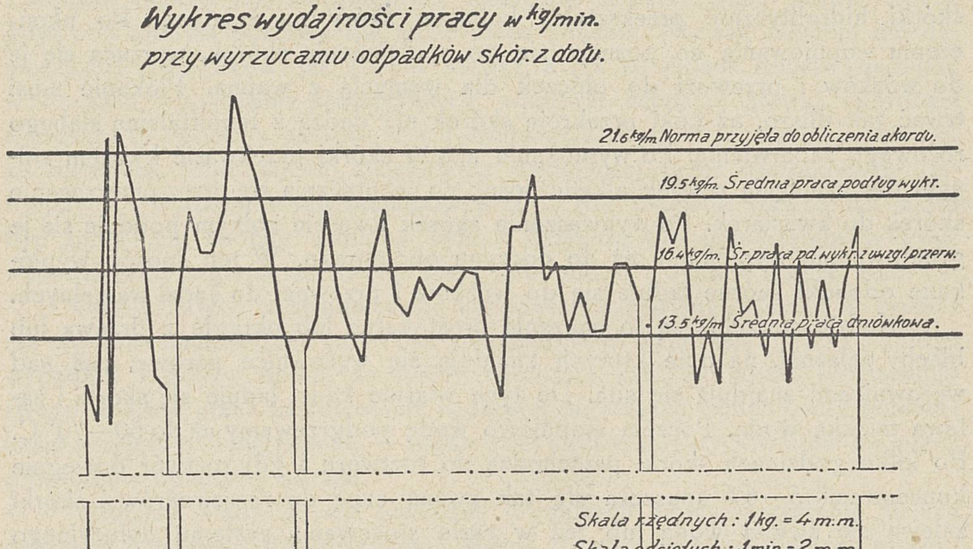
Mleko wapienne działa na skórki w ten sposób, że rozmiękczając usuwa włos, ścina krew, dezynfekuje odpadki i co najważniejsza działając na skórki hidrolitycznie przekształca kollagen skóry na żelatynę. Po ukończeniu wapniowania co poznaje się po spulchnieniu skórek, wyrzuca się je do wózków i przewozi do płóczek dla wymycia z wapna. Płókanie musi trwać tak długo, aż póki przekroje skórek nie dadzą z fenolftaleiną słabego różowego zabarwienia. Po wypłókaniu należy skórki przekwasić kwasem solnym dla usunięcia resztek alkaliczności, co uskutecznia się przez przerzucanie skórek do kwasiarek. Po wykwaszeniu skórek kwasem solnym poddaje się je gruntownemu wypłókaniu aż do odczynu obojętnego. W ten sposób wypłókane odpadki skórne ładuje się do wózków i przewozi do kadzi warzelnych.

Kadzie warzelne są to naczynia prostokątne lub okrągłe z drzewa lub blachy żelaznej, na dnie których znajdują się wężownice parowe, zaś nad wężownicami znajdują się sita. Do tych właśnie kadzi ładuje się skórki i zalewa miękką wodą. Poczem stopniowo wodę podgrzewamy aż do 60—70° C. Po kilku godzinach skórki przechodzą do roztworu i gdy roztwór dosięgnie koncentracji 5—6% spuszcza się tak zwaną zupę do rezerwoarów i skórki zalewa się świeżą wodą lub też w razie stosowania systemu dyfuzyjnego roztworem z poprzedniej kadzi i otrzymuje się następną zupę. Żupy te filtruje się i wlewa do form blaszanych, w których stygną i tworzą tak zwaną galaretę żelatynową. Galaretę tę wyrzuca się z form i kraje się na bloki, te zaś na cienkie warstwy, warstwy te układa się na siatki bawełniane i wprowadza do suszarń. Suszarnie są to długie kanały, w których znajdują się grzejniki z rur żebrowych i wentylatory dwumetrowej średnicy.

Prądem powietrza nagrzewanego te warstwy żelatyny się suszą, poczem siatki z żelatyną znajdujące się na wózkach wyprowadza się z suszarń, żelatynę się zrywa i zwalnia siatki do dalszego układania mokrej żelatyny. Wysuszona żelatyna w postaci listków idzie do sortowni i pakowni. Z tego zarysu fabrykacji widać, że przy produkowaniu żelatyny jest znaczna ilość rękoczynów, dzięki czemu koszty robocizny dochodziły do 47% kosztów fabrykacyjnych. Pragnąc obniżyć koszty robocizny przystąpiliśmy poraz pierwszy w Polsce do studjowania ruchów i chronometrażu, nie zostawiając żadnego rękoczynu bez analizy. Studja te rzuciły ciekawe światło na tę sprawę, gdy naprzykład przy wyrzucaniu skórek z dołów robotnik pracując

na dniówkę, wyrzucił 13 i pół kilogramów na minutę, przy zastosowaniu odpowiednich wideł[1]) i racjonalnej pracy wyrzucić powinien 21,6 *kg* na minutę. Przy tak ustalonej stawce, robotnik nietylko wykonał tę pracę, lecz pracując intenzywniej wyrzucił 40% więcej, dzięki czemu wydajność pracy zwiększyła się o 123%, zaś zarobek robotnika o 40% (rys 1).

Obserwując naprzykład krajanie skór, przekonaliśmy się, że robota jest nieracjonalnie ujęta, gdyż 1-o wskutek niewłaściwego układania skórek robotnik za każdym razem się naginał, więc niepotrzebnie się męczył,



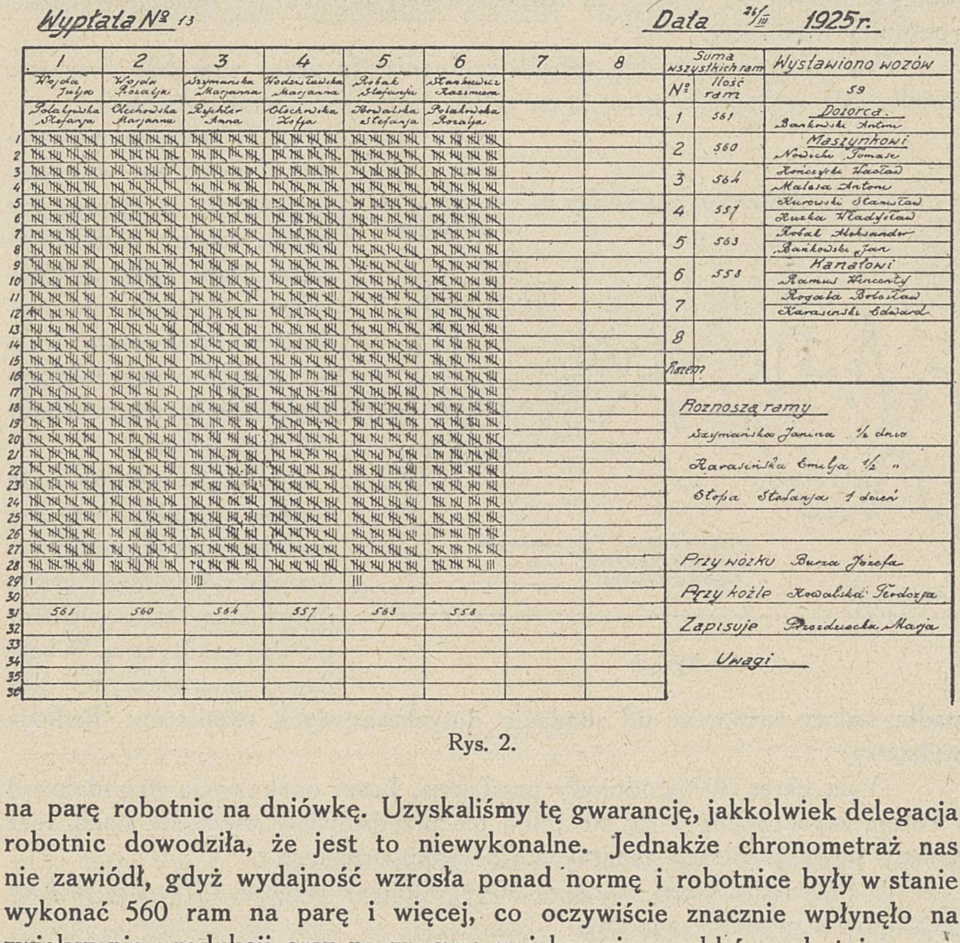
Rys. 1.

2-o noże były niewłaściwie ostrzone, 3-o robotnicy byli nieodpowiednio dobrani. Po usunięciu tych trzech powodów wydajność wzrosła o 150%.

Najtrudniejszą sprawę mieliśmy ze zwiększeniem wydajności przy rozkładaniu mokrej żelatyny na siatkach i zrywaniu suszonej, chronometraż wykazał, że praca jest daleka od doskonałości i że pewna ilość robotnic

[1]) Prócz dostosowania ruchów bardzo ważną rolę w naukowej organizacji pracy odgrywa dobór odpowiednich narzędzi i właściwe rozplanowanie robót. Widły naprzykład dla lekkiego towaru np. dla siana, suchych skórek powinny posiadać wydrążenie umożliwiające nabieranie większej ilości surowca, dla ciężkich zaś przedmiotów, przy nabieraniu np. skórek mokrych odpowiednio płytsze, szerzej tą sprawą zajmuje się inż. K. A. Tramm „Psychotechnik und Taylor-System“, Berlin, Verlag von Julius Springer. Sprawą naprzykład wydrążonych łopat zajął się inżynier J. Racek z Pragi Czeskiej w referacie wygłoszonym na 2-gim międzynarodowym Kongresie Naukowej Organizacji pracy w Brukseli 14—15—16 października 1925 r. p. t. „La bêche evidée“.

musi być usunięta bądź wskutek wrodzonej niezdolności do danej pracy, bądź też lenistwa. To dążenie do zwiększenia wydajności i konieczność usunięcia nieodpowiednich robotnic wywołała ferment, a zauważyć przytem muszę, że przy kierowaniu masami robotniczemi najtrudniejsza sprawa jest z robotnicami: otóż ferment ten zakończył się strajkiem, który wykorzystaliśmy w ten sposób, że jako conditio sine qua non likwidacji strajku zażądaliśmy zagwarantowania przez sekretarjat związku normy 450 ram żelatyny



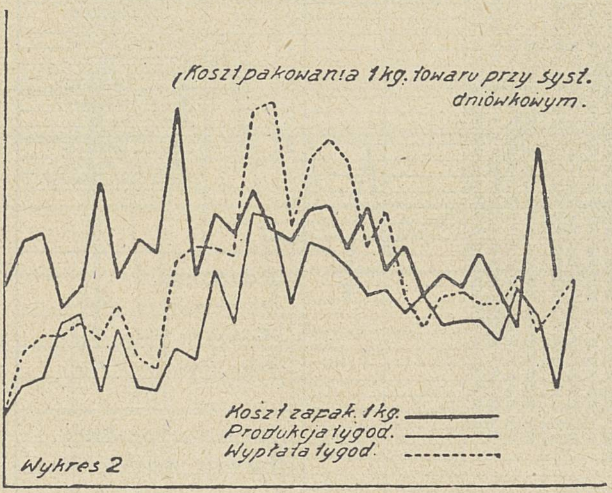
Rys. 2.

na parę robotnic na dniówkę. Uzyskaliśmy tę gwarancję, jakkolwiek delegacja robotnic dowodziła, że jest to niewykonalne. Jednakże chronometraż nas nie zawiódł, gdyż wydajność wzrosła ponad normę i robotnice były w stanie wykonać 560 ram na parę i więcej, co oczywiście znacznie wpłynęło na zwiększenie produkcji oraz na znaczne zwiększenie zarobków robotnic.

Wydajność kontrolowaną była przez specjalną zapisywaczkę w ten sposób, że każda para robotnic mając swój numer, po nałożeniu ramy i przed oddaniem do suszarni podawała swój numer kontrolerce, która kreską odnotowywała na arkuszu w specjalnej rubryce: gdy zaś dana para robotnic już ułożyła pięć ram, kontrolerka przekreślała 4 kreski piątką w poprzek. Rubryki są jak widać z załączonego schematu (rys. 2) numerowane, a że

w każdej linji pod numerem pary robotnic zapisać możemy 4 razy po 5 ram, przeto obliczenie dziennej pracy jest niesłychanie łatwe, wystarczy bowiem pomnożyć kolejną liczbę przez 20 i dodać tylko niepełną ilość kresek. Mężczyźni pracujący na tej stacji przy krajaniu i w suszarni premjowani byli od wózka. W ten sposób zaprowadziliśmy system premjowy przy zrywaniu suchej żelatyny lecz zastosowany tu początkowo system premji zbiorowej zastąpić musieliśmy premją indywidualną, gdyż brak współzawodnictwa wpłynął ujemnie na pracę i tu zastosowaliśmy zapisywanie rezultatów każdej robotnicy oddzielnie.

Przeprowadzona w ten sposób reorganizacja pracy wywołała oczywista zwiększenie wydajności pracy i co zatem idzie zwiększenie produkcji.



Rys. 3.

To zwiększenie produkcji w 1925 r. wywołało ten skutek, że znaczniejsze zapasy towaru zostały niezapakowane, gdyż dotychczasowa ilość robotnic w ilości 16 nie wystarczała: w takich razach zwykle zwiększa się bądź ilość robotnic, bądź też czas pracy.

Traktując jednakże tę sprawę z punktu widzenia naukowej organizacji pracy nie chcieliśmy pójść utartą drogą lecz zastosowaliśmy metodę analityczną. W każdym analogicznym wypadku należy rozpocząć od zbadania dotychczasowych rezultatów. Badania wykazały:

1) Za okres 30-tygodniowy produkcja, koszt opakowania (tygodniowy) i koszta zapakowania 1 *kg* nie tylko nie przedstawiały wielkości stałej, lecz wahały się w granicach znacznych i niedopuszczalnych.

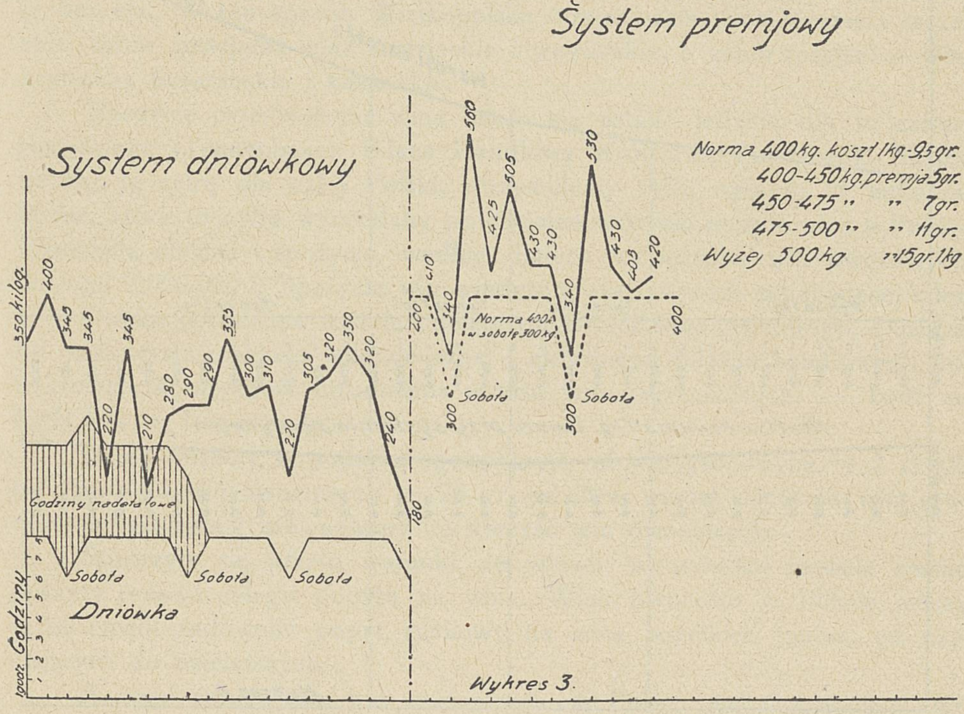
2) Przeciętny koszt za okres 30-tygodniowy wynosił 13 groszy za 1 *kg* co stanowiło wydatek znaczny.

3) Stosowanie godzin nadetatowych dla zwiększenia produkcji jak widzimy na rys. 3-cim w najlepszym razie zwiększyło produkcję do 400 *kg* dziennie, zwiększając jednakże nadmiernie koszty sortowania i pakowania. Odnośnie stosowania godzin nadetatowych bardzo ciekawą pracę opublikował ostanio inż.-technolog J. Śmigielski w Przeglądzie Organizacji (Rok II, 1927 marzec Nr. 3) p. t. „O wpływie godzin nadliczbowych na koszty własne zakładów przemysłowych“, w referacie tym wykazuje autor na całym

szeregu wzorów matematycznych jak ujemnie wpływają godziny nadliczbowe na koszty własne i należy przeto ograniczyć się tylko do robót najniezbędniejszych i tak organizować fabrykę całą, aby tych godzin nadliczbowych nie było wcale.

4) Zwrócenie uwagi na lepszą kontrolę pozwoliło na usunięcie godzin nadetatowych, lecz w najlepszym razie pozwoliło na zwiększenie produkcji do 355 *kg*.

Przeprowadzone skrupulatnie badania chronometryczne wykazały, że



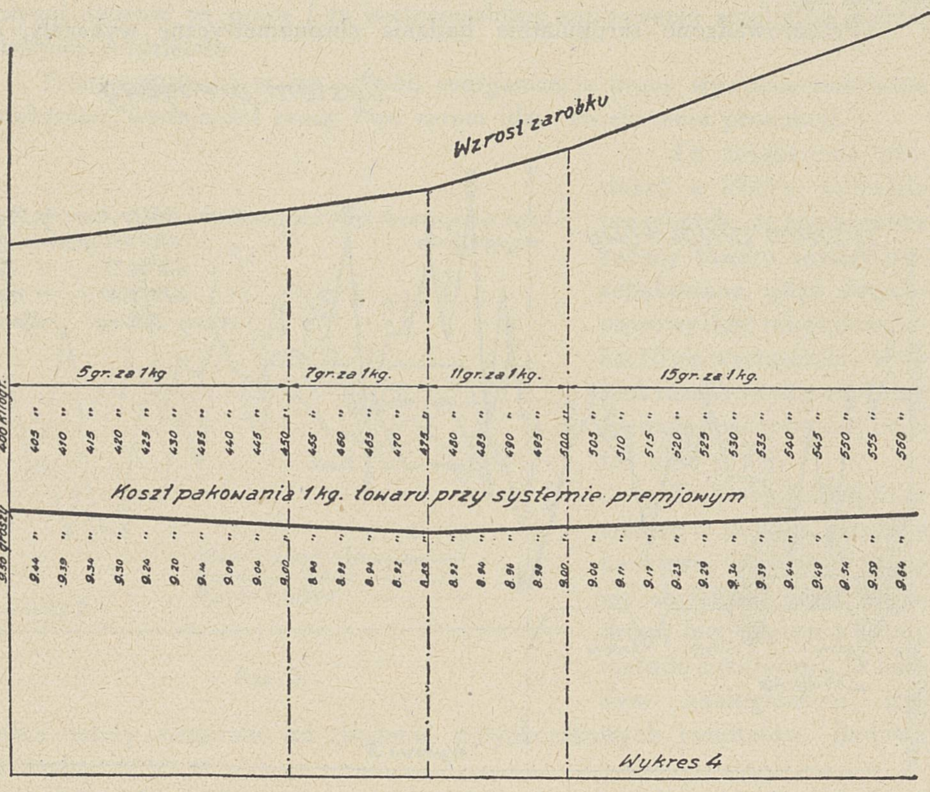
Rys. 4.

przy tejże ilości robotnic produkcja dzienna powinna przekroczyć 400 *kg* i że koszty zapakowania mogą dojść maximum do 9·64 gr za 1 *kg* przy produkcji 560 *kg* dziennie, co pozwoliłoby nam bądź zwiększyć produkcję przy zmniejszeniu ilości robotnic, bądź też przenieść część robotnic do innej pracy. Po oznaczeniu normy 400 *kg* dziennie, ustaliliśmy premje następujące (por. rys. 3, str. 518):

	400—450 *kg*	5 gr	za	1 *kg*
	450—475 „	7 „	„	1 „
	475—500 „	11 „	„	1 „
powyżej	500 „	15 „	„	1 „

System ten dał nam następujące rezultaty (por. rys. 4, str. 519):

1) produkcja nie spadła poniżej 400 *kg*, 2) dochodziła do 560 *kg*, 3) jak widzimy na rys. 4-tym premje zostały w ten sposób obliczone, że koszty opakowania nietylko się nie podniosły, lecz raczej zmalały i przy tak znacznej produkcji jak 560 *kg* dziennie nie przekroczyły 9,64 za 1 *kg*, 4) to zwiększenie produkcji przy zupełnym skasowaniu godzin nadetatowych po-



Rys. 5.

zwoliło na znaczniejsze zwiększenie zarobków robotnic, co uwidocznione jest na rys. 5-tym.

W ten sposób przeprowadzone studja pozwoliły nam zwiększyć wydajność na wszystkich stacjach fabrykacyjnych i skasować godziny nadetatowe, które narażają każdego przemysłowca i na koszty nadmierne i na zatargi z inspektorem pracy. Trzeba się zgodzić ze zdaniem Forda, że niema takiej pracy, której nie możnaby zrobić lepiej.

WACŁAW IWANOWSKI.

PRZYCZYNEK DO CHARAKTERYSTYKI POLSKICH WIN OWOCOWYCH.

Winiarstwo owocowe w Polsce niepodległej znalazło się w warunkach zgoła wyjątkowych. Spożywanie wina (zagranicznego) było we zwyczaju już w Polsce przedrozbiorowej, a w czasie rozbiorów każda z trzech połaci podzielonej Polski była związana z krajem, produkującym wino, i otrzymywała je bez cła. W ten sposób Wielkopolska otrzymywała wina reńskie i mozelskie, zabór austrjacki wina austrjackie i węgierskie, a zabór rosyjski — wina krymskie, besarabskie i kaukaskie.

Spożycie przedwojenne wina udało się ustalić jedynie dla b. zaboru rosyjskiego (Tennenbaum. Bilans Handlowy Królestwa Polskiego). Ekstrapolując tę cyfrę dla całej Polski, otrzymujemy cyfrę okrągło 15 miljonów litrów, która to cyfra wyrażałaby potencjalne spożycie rocznie wina w Polsce. Produkcja obecna i spożycie, według danych wytwórców win owocowych, dosięga 2,000.000 *l.* Spożycie win winogronowych wynosi mniej więcej tyleż.

Polska odrodzona została odcięta od źródeł wina gronowego. Dążność do samowystarczalności ekonomicznej i aktywnego bilansu handlowego podyktowała konieczność utrudnienia wwozu win zagranicznych, — bądź co bądź towaru luksusowego.

Dzięki różnicy w podatku spożywczym od win gronowych — 1 zł. 20 od litra i od win owocowych — 28 gr. od litra, wzrost spożycia win gronowych jest raczej zahamowany na korzyść win owocowych.

Stworzyły się przeto warunki, że winami owocowemi musiała zostać pokryta połowa całego popytu na wina. Wina owocowe w Polsce muszą w tej chwili zadowolić popyt rynkowy na wina wszelkich typów, od najlżejszych do najcięższych.

A więc stanowisko win owocowych w Polsce jest zgoła inne, niż np. w krajach zachodu. Tam też produkują się wina owocowe, ale tam stanowią one niejako dopełnienie do win gronowych, są to tam mniej cenne wina, jak jabłecznik (cidre) bądź spożywane w stanie młodym, bądź przepędzane na wódki owocowe.

W Polsce natomiast wina owocowe są spożywane w postaci win wystałych nie jako namiastka wina gronowego, ale jako jego poważny równocenny konkurent. A że Polska posiada dosyć surowców dla wyrobu win, jak owoców tak i cukru, stwarza to wraz ze wspomnianemi wyżej faktami zespół czynników ogromnie sprzyjających rozwojowi winiarstwa owocowego i stawia je w warunki niespotykane chyba nigdzieindziej na świecie.

Winiarstwo owocowe w Polsce odrodzonej stanęło odrazu wobec zadania zadowolenia wymagań rynku w kierunku win, oczywiście typów

znanych — win gronowych. Stąd też odrazu konstatujemy dążność otrzymania wina owocowego o charakterze zbliżonym do charakteru pewnego ustalonego na rynku typu wina gronowego. A że rynek polski spożywał i przed wojną wina rozmaite, od lekkich win stołowych do ciężkich win deserowych, wytwórcy win owocowych rychło wypuścili szereg win owocowych o smaku (niezawsze) i etykiecie pewnych marek win gronowych. Na wystawie win i przetworów owocowych w C. T. R. w r. 1924, a później na wystawie win owocowych i przetworów z soku owocowego w Bagateli w r. 1925 można było obserwować rozmaite kierunki fabrykacji i propagowanie win owocowych.

Winiarstwo owocowe w Rzeczypospolitej Polskiej pozostawało pod wpływami dwu grup fachowców. Licznie był reprezentowany w Polsce fach kiperski — gospodarki piwnicznej przy wystawaniu (dojrzewaniu) wina.

Przechodząc do fabrykacji win owocowych, w braku gronowych ludzie ci stworzyli w winiarstwie kierunek, który pozwolę sobie nazwać kierunkiem kiprów. Potęgując cechy charakterystyczne tego kierunku (jednak nie doprowadzając do karykatury) możemy go określić, jako kierunek w produkcji wina, uznający, że z każdego surowego wina drogą dosmaczania esencjami, spirytuowania etc. można otrzymać każdą potrzebną markę wina.

Drugą grupą fachowców, którzy przyłożyli ręki do narodzin przemysłu winiarskiego w Polsce stanowią fachowi winiarze, ongiś rzuceni przez losy do okręgów winogronowych. Obecnie po powrocie do kraju przenoszą swe przygotowanie teoretyczne i doświadczenie z fabrykacji win gronowych na wina owocowe. Do tejże grupy należy stara gwardja winiarzy owocowych z przed wojny, starych amatorów, nietyle przemysłowców ile entuzjastów winiarstwa owocowego. W tej to grupie powstał drugi kierunek w produkcji win owocowych, kierunek, który pozwolimy sobie nazwać kierunkiem hodowców.

Hodowcy twierdzą, że dla otrzymania pewnego typu wina należy wstępować na obraną drogę już przy tłoczeniu owocu, dobierając i doprawiając odpowiednio sok, stosując odpowiednie drożdże, kupazując wreszcie rozmaite surowe wina. Kierunek ten nie uznaje dosmaczania wina esencjami, toleruje jedynie barwienie karmelem, dodatek alkoholu stosuje jedynie jako lekarstwo w wyjątkowych wypadkach (wina chore). Oba te obozy różnią się i poglądami na treść etykiety na winach owocowych.

Kierunek pierwszy rad używa etykiety z marką wina gronowego, wzmiankę o pochodzeniu owocowem wina uważa za zło konieczne. Kierunek drugi nie kryje ani w treści, ani w formie etykiety pochodzenia owocowego wina.

Kierunek hodowców win dostarcza na rynek polski najlepszych win owocowych. Rynek nie pozostał biernym widzem masy wyrzuconych nań marek win owocowych. Pewne marki zyskały popularność, jedne firmy rozwinęły się inne upadły.

Ciekawszem nawet niż dla badacza, było dla samych wytwórców, ustalenie charakterystyki tych win, popularnych na rynku, jako wskazówki do czego można i należy dążyć.

Praca niniejsza obejmuje badania składu win owocowych [1]). Pierwotnie miały to być jedynie wina, odznaczone na wystawie win w Bagateli w r. 1925, później zaś dołączono jeszcze kilka marek, które na wystawie nie figurowały, lecz zasługiwały na wyróżnienie. Do win więc badanych nie weszły przedewszystkiem wina chore (octowate, pleśniowe etc.) na wystawie 1925 niestety licznie przedstawione. Spis win badanych przedstawia się jak niżej:

Gatunek wina	Nazwa wytwórni:	Symbol:
Chateau Iquem	I Wileńska Spółka Win i Przetworów Owocowych	1
Barsac		2
Stołowe		3
Deserowe „28“		4
Portwein		5
Złota Reneta 1	Kujawska Wytwórnia Win Henryk Makowski w Kruszwicy	6
„ „ 2		7
„ „ 3		8
Vermouth		9
Czerwone wytrawne		10
„ mocne		11
Portwein		12
Vermouth	Soc. An. Pomovin w Chełmży	13
Mouton Rouge		14
Wina owocowe smaku Sauternes	Rektyfikacja Warszawska	15
„ „ „ Tokay		16
„ „ „ Malaga		17
„ „ „ Madera		18
La perle des Beskides	Jerzy Jaenkner Kamienica pod Bielskiem	19
Vin dessert des fruits		20
Wino owocowe „12“	Fabryka win owocowych Stefana Tarczyńskiego Podgórzyce p. Łęczyce	21

Metodyka badań była następująca: Każdy gatunek wina poddawano najpierw próbie smakowej, zlewano następnie do jednego naczynia dwie butelki 0,7 litra i oznaczano następujące składniki: 1) ciężar właściwy wagą

[1]) Były one przeprowadzone w zakładzie technologji i fermentacji Politechniki Warszawskiej przez p. L. Prusicką przy ogólnym kierownictwie Zakładu.

Mohra, 2) alkohol metodą odpędową i ebuljometrycznie, 3) ekstrakt zapomocą wzoru z tablic oraz bezpośrednio z ciężaru właściwego wina owocowego, 4) kwasy ogólne przez miareczkowanie wobec papierku fenolftaleinowego, 5) kwasy lotne przez odpędzenie z parą wodną, 6) cukier inwertowany, 7) sacharozę, 8) kwas siarkowy, 9) dwutlenek siarki, 10) barwniki i garbniki. Oznaczenia wykonano według metod urzędowych niemieckich, zaczerpniętych z podręcznika „Handbuch des Weinbaues und der Kellerwirtschaft von Babo und Mach t. II, część 2, 1922 r.

Tablica załączona na str. 525 zawiera dane analizy. Nadal w tekście będziemy się posiłkowali zamiast nazwą wina i wytwórni wprost symbolem cyfrowym od 1 do 21.

Postaramy się, opierając się na danych powyższej tablicy rozklasyfikować wino na typy, wedle norm przyjętych dla win gronowych.

Więc przedewszystkiem mamy dwie grupy win: czerwone (Nr. 10, 11, 14) i białe (pozostałe numery). Przynależność niektórych win (Nr. 12, 19, 20) do win białych, pomimo ich czerwonego (Nr. 12) lub różowego (Nr. 19 i 20) zabarwienia ustalamy na zasadzie ogólnego charakteru smakowego — mała zawartość barwnika i garbników.

Klasyfikujemy dalej wina według zawartości alkoholu.

Wina słabe — o zawartości do 8% alkoholu.

Wina stołowe — o zawartości alkoholu do 10%; wina stołowe mocne — o zawartości 10—12% alkoholu; wina mocne — o zawartości 14 i więcej procent alkoholu. Każde z tych win może być wytrawne, łagodne, półsłodkie, słodkie, posiadające 2%, 4%, 6% i wyżej cukru. Z zawartością alkoholu i cukru musi być sharmonizowana kwasota: mniejsza dla win wytrawnych i słabych, większa dla win owocowych i słodkich oraz ekstrakt niecukrowy, brak którego czyni wino „pustem“, czczem.

Przy pierwszym rzucie oka na „zawartość“ alkoholu widzimy, że wśród analizowanych win niema win lekkich, t. j. win z zawartością alkoholu do 8% obj. Bardzo znaczny odsetek spożycia wina zagranicą przypada na te właśnie wina. Nieznaczny odsetek (według zawartości alkoholu) stanowią wina stołowe (zawierające alkoholu 8—10%). Jedynym przedstawicielem tego typu będzie wino 3). Już znacznie więcej widzimy win stołowych mocnych (z zawartością alkoholu 10—12% i niektóre z niewielką zawartością cukru. Są to wina 1), 2), 10), 14), 15). Tutaj należałoby zaliczyć też wino 6) ze względu na zawartość innych składników, lecz zawartość alkoholu jest za wysoka. Pośredni typ między stołowemi mocnemi i deserowemi winami stanowią wina półsłodkie, z zawartością alkoholu od 12—14% i cukru do 5%. Z pośród analizowanych win do tego typu zaliczymy 7) i 21), jakkolwiek ostatnie trochę odbiega ze względu na zawartość alkoholu (cokolwiek za wysoka kwasowość). Do win deserowych z zawartością alkoholu 14—16% i cukru do 10—12% zaliczymy 8), 11), 12), 20), przyczem wino 8) posiada

Ciężar wł.	Alkohol z c. wł.	Alkohol z ebulj.	Ekstrakt z c. wł.	Ekstrakt bezpośredni	Ekstrakt bezcukr.	Kwasy ogólne	Kwasy lotne	Cukier	Cukier trzcinowy	SO_3	SO_2	Barwniki i garbniki	Symbol	Prawdopodobne pochodzenie
	% obj.					gramy w 100 cm^3 wina								
1,0283	10,96	10,95	11,08	11,47	2,57	0,645	0,175	6,490	2,210	0,0117	ślady	0,0556	1	Jabłka, agrest
1,0126	11,05	11,35	7,03	7,22	2,76	0,768	0,130	4,093	0,267	0,0188	0,0094	0,0517	2	Jabłka, agrest
1.0056	9,40	9,55	4,73	4,77	2,43	0,759	0,232	2,208	0,112	0,0124	ślady	0,0379	3	Jabłka
1,0360	13,72	13,50	13,86	14,18	3,97	0,783	0,225	5,630	4,420	0,0268	0,0140	0,0504	4	Mieszanina różnych owoc.
1,0058	14,77	14,60	6,31	6,46	3,07	0,726	0,136	3,112	0,198	0,0230	0,088	0,0484	5	Jagoda, Łochynia
1,0031	13,25	13,34	5,19	5,65	3,88	0,810	0,148	1,540	—	0,0256	0,0086	0,0443	6	Jabłka
1,0189	14,68	14,62	9,68	10,08	3,88	0,892	0,098	6,006	—	0,0309	0,0084	0,0549	7	Jabłka
1,0410	13,25	13,50	15,03	15,92	5,70	0,750	0,106	9,773	—	0,0259	0,0112	0,0470	8	Jabłka
1,0432	14,68	14,25	16,49	17,00	4,47	0,78	0,132	11,440	0,848	0,0253	—	0,0559	9	Jabłka
1,0001	11,50	11,40	3,93	4,22	3,35	0,92	0,124	0,720	—	0,0078	—	0,1261	10	Jagoda, wiśnia
1,0262	15,65	15,48	11,83	12,22	3,43	0,88	0,112	8,590	—	0,0149	—	0,0818	11	Jagoda, wiśnia
1,0299	15,85	15,60	12,84	13,22	3,42	0,93	0,120	9,616	—	0,0149	—	0,0477	12	Jagoda, wiśnia, porz., malina
1,0400	16,34	16,00	15,61	16,32	2,62	0,64	0,064	13,200	0,140	0,0175	0,0063	0,0340	13	Jabłka
0,9959	10,79	10,75	2,63	2,82	2,50	0,95	0,094	0,162	0,063	0,0136	—	0,0716	14	Czarna jagoda
1,0050	11,77	11,60	5,27	5,72	2,23	0,83	0,141	2,634	0,631	0,0321	0,0075	0,0272	15	Jabłka
1,0340	11,95	11,70	12,84	13,22	2,26	0,66	0,066	7,000	3,770	0,0201	0,0063	0,0275	16	Jabłka
1,0485	11,32	11,00	16,44	17,11	4,87	0,63	0,075	7,614	4,286	0,0241	0,0027	0,0471	17	Jabłka, czarna jagoda
1,0193	12,88	12,45	9,29	9,84	9,04	0,64	0,061	4,410	2,120	0,0224	0,0041	0,0314	18	Jabłka, czarna jagoda
1,0630	12,88	12,67	20,68	21,42	3,45	0,59	0,229	17,600	—	0,0130	—	0,0262	19	Czarna jagoda
1,0608	14,29	14,00	20,49	21,31	2,78	0,532	0,243	15.400	2,720	0,0145	—	0,0327	20	Czarna jagoda, jabłka
1,0100	15,35	15,35	7,34	7,64	2,67	1,090	0,073	4,608	0,222	0,0209	—	0,0163	21	Porzeczki

cokolwiek za niską zawartość alkoholu, wina 9) i 13) są to wina ziołowe, podpadające pod typ Vermouthu włoskiego.

Widzimy, że pewna ilość gatunków win nie znalazła miejsca w wyżej zastosowanej klasyfikacji, ze względu na różnice w ustosunkowaniu się wzajemnem głównych składników (alkoholu, ekstraktu, cukru, kwasu).

Z danych analiz możemy też wyciągnąć pewne wnioski co do usterek smakowych poszczególnych win, względnie mniej lub więcej udatnego podpędzenia wina pod typ, wyjawiony na etykiecie. Najłatwiej dają się zauważyć usterki przy porównywaniu grupy win wspólnego pochodzenia. Tak np. porównywując wino 6), 7), 8) o zbliżonej zawartości alkoholu, różniące się przedewszystkiem słodyczą, widzimy zawartość ekstraktu w winie 6), może za wysoką dla wina wytrawnego stołowego, wino 7) harmonijne, w winie 8) za niską kwasotę. To też wino to jest za przaśne w smaku.

Porównywując dalej wina 15) i 16) według etykiet wina o rozmaitym charakterze ustalamy, że są to wina z zawartością alkoholu i ekstraktu bezcukrowego analogiczne. Z nich wino 15) — zgoła harmonijne, popularna w Warszawie marka, natomiast 16) — przy zwiększonej słodyczy ma obniżoną kwasotę — w smaku przaśne i pustawe.

Prócz tego zawartość alkoholu za niska jak dla „Tokaju“.

Z zawartości ekstraktu bezcukrowego możemy poniekąd sądzić o jakości owocu, użytego na wyrób win.

Jak wiadomo, owoce nasze w większości posiadają w soku znacznie więcej kwasu, niż jest to dopuszczalne dla smacznego wina. Jedynym sposobem zmniejszenia kwasowości jest rozcieńczenie soku kwaśnego wodą (lub innym niekwaśnym sokiem np. gruszkowym). Przy rozcieńczeniu soku prócz kwasu i cukru, który może być wprowadzony ze strony, podlegają rozcieńczeniu i wszelkie inne składniki, objęte nazwą ekstraktu bezcukrowego, tego ekstraktu, który w znacznym stopniu przechodzi niezmieniony przez fermentację. Większa lub mniejsza zawartość ekstraktu bezcukrowego świadczy o większem lub mniejszem rozcieńczeniu soku, o większej lub mniejszej kwasocie, przerobionego na wina owocu, o użyciu na nie owocu mniej lub więcej dojrzałego.

Wina z soków mocno rozcieńczonych są pustawe, czcze w smaku, wina z soków małorozcieńczonych są w smaku pełne. Porównywując najliczniejszą grupę win jabłkowych (Nr. 1—3, 6—9, 15, 16) widzimy wśród nich wahania o zawartości ekstraktu bezcukrowego od 2,23 do 5,70%.

Co do owoców użytych do wyrobu win, bezwzględną większość stanowią wina jabłkowe. Jest to zrozumiałe; jabłka są najbardziej rozpowszechnionym owocem, a co najważniejsza znoszącym dobrze transporty bez opakowania. Wśród win czerwonych panuje czarna jagoda i wiśnia, mniej łochynia, w winach ciężkich wiśnia, ribesy (porzeczki i agrest), często dosmaczone winami malinowemi, poziomkowemi.

Do charakterystyki wina ważnem jest poznanie dokładniejszej zawartości pewnych składników, nie zupełnie pożądanych w winie. Do nich należą kwas octowy i bezwodnik kwasu siarkawego. Zawartość pierwszego w winach analizowanych daje nam rubryka kwasy lotne w gr. kwasu octowego na 100 cm^3. Jeżeli zawartość kwasów lotnych przekracza pewną maksymalną normę, to mówi się o „sztychu" wina.

Zaledwie $^1/_3$ win jest bez zarzutu pod tym względem. Zwiększona ilość kwasu octowego świadczy o rozwoju w winie bakteryj kwasu octowego. Rozwój ten może mieć miejsce albo przed fermentacją, kiedy owoce przy transporcie ulegają kaleczeniu, a następnie zagrzewaniu. W tych warunkach, szczególnie na jagodach fermentacja octowa idzie nadzwyczajnie szybko i oczywiście kwas octowy przechodzi następnie do wina: normalnie przeprowadzona fermentacja już nie zdoła usunąć wytworzonego kwasu octowego. Z tego względu aktualnem się staje przybliżenie wytwórni win do miejsc produkcji owoców. Polem działania bakteryj kwasu octowego może być też już gotowe wino. Przy niskiej zawartości alkoholu, wysokiej temperaturze pomieszczenia, dostępie powietrza, znajdują wyżej wymienione bakterje doskonałe warunki rozwoju, zamieniając alkohol na kwas octowy. Ma to szczególnie miejsce przy przechowywaniu t. zw. soków owocowych, t. j. soków przefermentowanych bez dodatku cukru, w winach słabych, poniżej 11% alkoholu. Wytwarzanie wina w ten sposób, że przedewszystkiem zafermentowuje się sok surowy, niedoprawiony, przechowuje go w tym stanie, a dopiero później sok doprawia, cukrzy i zafermentowuje się poraz drugi — jest wywołany dążeniem uchylenia się od więzienia większego kapitału w cukrze, użytym do wina, to też znaczną ilość octowych win możemy złożyć na karb braku środków obrotowych u wytwórców win. Obawą też przed fermentacją octową należy sobie tłumaczyć niechęć winiarzy do produkcji win słabych.

Z innych składników wina, traktowanych jako zło konieczne, mamy w winie dwutlenek siarki. Jak wiadomo dwutlenek siarki, jest jedynym dopuszczalnym dla winiarstwa przez prawodawstwo antyseptykiem. Dwutlenek siarki zczasem utlenia się w winie do kwasu siarkowego. Dlatego też obok określenia dwutlenku siarki określamy zwykle i kwas siarkowy (oznaczony jako bezwodnik). W naszym wypadku win owocowych sprawa się komplikuje, bowiem używana do rozcieńczenia soków woda mogła zawierać kwas siarkowy (w postaci gipsu).

Prawodawstwo winiarskie francuskie dopuszcza zawartość 100 *mg* wolnego dwutlenku siarki na 100 cm^3 wina. Nasze wina przeważnie tej ilości nie zawierają; niektóre nie zawierają wcale dwutlenku siarki. Siarkowanie bywa stosowane, prócz w celu zakonserwowania, wstrzymania fermentacji, także dla nadania winom naszym posmaku siarkowanych win, właściwego winom białym francuskim.

Reasumując to wszystko możemy stwierdzić:

1) że w produkcji win owocowych polskich panuje kierunek win białych, mocnych stołowych i deserowych;

2) że warunki ekonomiczne (brak kapitału, warunki komunikacyjne) a częstokroć indywidualne warunki poszczególnych wytwórni obniżają jakość win;

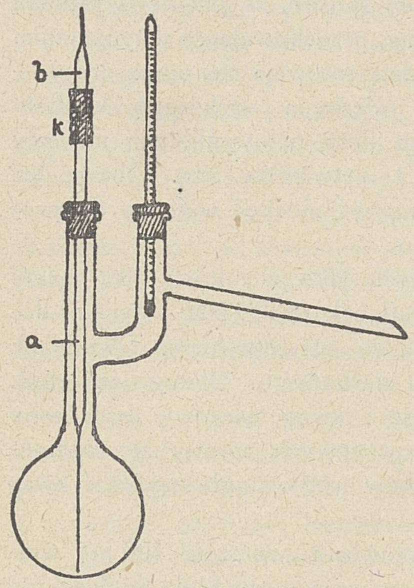
3) że w warunkach Rzeczypospolitej polskiej udaje się otrzymywać wina owocowe, stanowiące produkt bez zarzutu.

Zakład Technologji Fermentacji Politechniki Warszawskiej.

TADEUSZ W. JEZIERSKI.

UPROSZCZENIE W LABORATORYJNYM SPOSOBIE DESTYLACJI POD ZMNIEJSZONEM CIŚNIENIEM.

Jednem z niedomagań w laboratoryjnym sposobie destylacji pod zmniejszonem ciśnieniem jest trudność wykonania rurki włoskowatej, doprowadzającej powietrze do kolby destylacyjnej. Jeśli rurka jest zbyt szeroka — trudno osiągnąć niskie ciśnienie, jednocześnie zachodzi gwałtowne podrzucanie cieczy; stosowanie zacisków najczęściej też nie prowadzi do pożądanego celu. Można polecić chemikom, którzy często destylują pod zmniejszonem ciśnieniem następujące uproszczenie, jak to wskazuje załączony rysunek. Na górny szeroki koniec rurki włoskowatej *a* założona jest paru centymetrów długości rurka kauczukowa *k*, z nią zaś połączona jest druga rurka włoskowata *b*. Dobrze wykonana włoskowata rurka *b* pozwala stosować i niedość włoskowatą rurkę *a*, którą trzeba zmieniać jeśli ulegnie zatkaniu, gdy rurka *b* służy do nieograniczonej liczby destylacyj.



Sposób powyższy został wypróbowany tak samo przez autora jak i przez studentów pracujących w Zakładzie Chemji Organicznej Politechniki Warszawskiej i okazał się zupełnie zadowalającym.

RAJMOND BERR.

ROZWÓJ PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO.

(Dokończenie).

V. Stosowanie metod katalitycznych w chemji organicznej.

Dokonanie syntezy alkoholu metylowego z tlenku węgla i wodoru, otworzyło chemji organicznej drogę nieskończenie owocną z jednej strony wykazując, że budowa, przypisywana cząsteczce ze względu na jej funkcje chemiczne, nie przeszkadza tworzeniu się jej na zupełnie innej drodze, z drugiej zaś, pozwalając na łatwe zastosowanie do nowego typu reakcyj danych termochemicznych i praw równowagi fizyko-chemicznej.

Od tej chwili, było już do pomyślenia tworzenie się wszystkich związków organicznych zawierających *C*, *O* i *H*, z tych samych gazów.

Nie ma też żadnego powodu do twierdzenia, że alkohol etylowy, kwas octowy i aceton nie dadzą się wyprodukować wprost przez związanie się odpowiedniej ilości cząsteczek tlenku węgla i wodoru [1]).

Z chwilą kiedy te reakcje możliwe są z punktu widzenia fizyko-chemicznego nie ma się już prawa wątpić, że urzeczewistnią się one w najbliższej przyszłości. Chodzi tylko o znalezienie katalizatora czy katalizatorów odpowiednich. Poszukiwania ich są trudne i do dziś dnia, przyznać trzeba, robione zupełnie po omacku. Tembardziej, że nietylko chodzi o skład katalizatora: jego działanie zależy często od sposobu jego przygotowania.

Już obecnie tą samą metodą można z danego akoholu otrzymać alkohol wyższy [2]).

Dotychczas nie znaleziono jeszcze katalizatora, któryby dawał (za wyjątkiem alkoholu metylowego) któryś z wyższych alkoholi z wyłączeniem innych.

Ale można posługiwać się otrzymanym alkoholem metylowym jako surowcem wyjściowym dla szeregu alkoholów wyższych i w ten sposób dochodzić do nich jako do produktów ostatecznych.

Alkohole te znajdują poważny zbyt w przemyśle lakierniczym, który się szybko rozwija. Dotąd otrzymano je jako produkty uboczne przy fermentacji substancyj pochodzenia roślinnego.

Inne, nie mniej nieoczekiwane syntezy są możliwe przez wprowadzenie do reakcji amonjaku. M. Matignon niedawno zwrócił uwagę [3]) na to, że w ten sposób możnaby przejść do syntezy związków czwartego stopnia a w szczególności amin. Możnaby w ten sposób uniknąć kosztownej przeróbki amonjaku na kwas azotowy i pośrednictwa kwasu siarkowego.

Dążność do uniknięcia stosowania kwasu siarkowego i wogóle produktów nieorganicznych przy wszystkich reakcjach chemji organicznej, gdzie odgrywają one rolę pośredników, jest źródłem całego szeregu poszukiwań

---

1) $2\,CO + 4\,H_2 = C_2H_6O + H_2O$
$2\,CO + 2\,H_2 = CH_3 . CO_2H$
$3\,CO + 5\,H_2 = CH_3 . CO . CH_3 + 2\,H_2O.$

2) $C_nH_{2n+1}OH + CO + 2\,H = C_nH_{2n+1}CH_2OH + H_2O.$

3) Chimie et Industrie, wrzesień 1926.

reakcyj katalitycznych. Powiem kilka słów o dwuch z nich, zastosowanych w przemyśle, mianowicie w Zakładach Kuhlmann.

Dawna fabrykacja bezwodnika kwasu ftalowego, działaniem oleum na naftalinę (potrzeba było 30 do 35 tonn bezwodnego kwasu siarkowego na 1 tonnę bezwodnika kwasu ftalowego) — ustąpiła wobec metody katalitycznego utlenienia pary naftalinowej o wydajności na wagę daleko wyższej. Niska cena bezwodnika kwasu ftalowego, otrzymanego w ten sposób, pozwoliła z kolei przedsięwziąć syntezę antrachinonu z tego bezwodnika i benzenu i uniezależnić w ten sposób fabrykację barwników antrachinonowych od antracenu, którego ilości rozporządzalne w smole węglowej są ograniczone a oczyszczanie bardzo drogie.

Zresztą jest bardzo prawdopodobnem, że w razie rozwinięcia się koksowni antracen oczyszczony stanieje; wówczas może uda się z dobrym skutkiem utleniać katalitycznie antracen obywając się bez dawnych mięszanin utleniających a mianowicie: dwuchromianu potasowego i kwasu siarkowego.

Tak samo konsumpcja fenolu, wobec nowego zastosowania do fabrykacji żywic syntetycznych rozwija się ogromnie ponad produkcję gazowni i koksowni. Fabrykacja fenolu znaną metodą, to znaczy przez sulfonowanie i stapianie z sodą żrącą wydaje się obecnie bardzo kosztowną, ponieważ wszystka soda i kwas użyty jest strącony. Wartoby więc pokusić się o próbę katalitycznego utleniania benzenu.

Wielkiem wysiłkiem chemji organicznej jest dziś przedewszystkiem uproszczenie jej reakcyj i obniżenie kosztu jej surowców i półproduktów. W tych warunkach najzuchwalsze projekty znajdują posłuch, o ile tylko pozostają w ramach — jak dotąd niewzruszonych — zasad fizyko-chemji.

Ale, jak wspomniałem na początku mego odczytu, chociaż nowe idee wkraczające do chemji organicznej mogą przynieść jej ogromne oszczędności to jednak nie wnoszą one zdaje się do dziś dnia, tak nieobliczalnych następstw, jakie przewidywać można w dziedzinie nawozów sztucznych i paliw.

Zakończenie.

Zależność wzajemna przemysłów chemicznych.

W rezultacie możemy powiedzieć, że jesteśmy świadkami wielkiego przewrotu chemji i Panowie czują doskonale z jaką czujnością musi się odnosić przemysł do tych nowych dróg produkcji, które zaledwie wykończone już są przewyższane przez inne, nowsze. I tak n. p. fabrykacja kwasu octowego wychodząc z karbidu, urzeczywistniona przemysłowo czasu wojny, może być pozbawiona lada dzień swej wartości praktycznej przez syntezę wychodzącą z tlenku węgla i wodoru.

Inną stroną tych wielkich problemów jest skutek, jaki wywrzeć musi ich rozwiązanie na bardzo rozmaite a często najważniejsze działy twórczości.

Produkcja azotu wiąże się z przemysłem węglowym i hydro-elektrycznym. Ale widzieliśmy, że zaczyna się ona splatać z wytwórczością nawozów fosforowych oddziałując w ten sposób silnie na przemysł kwasu siarkowego.

Fabrykacja paliw przedstawia się także jako przemysł mieszany: węglowo-chemiczny gdy tymczasem nowe syntezy zarysowujące się w chemji organicznej mogą szkodzić destylacji drewna, jeżeli nie zdoła ona udoskonalić swych metod, mogą stworzyć poważną konkurencję niektórym prze-

mysłom fermentacyjnym oraz ograniczyć w znacznym stopniu potrzebną pomoc chemji mineralnej.

Z drugiej strony chemja mineralna znajduje jednocześnie coraz większy zbyt dla swych produktów w przemysłach całkiem nowych, znacznie rozwiniętych od czasu wojny jak n. p.: fabrykacja tkanin, i sztucznych materjałów plastycznych (produkcja światowa sztucznego jedwabiu wzrosła z 7.500 tonn w roku 1909 do 85.000 tonn w roku 1925) fabrykacja żywic syntetycznych, (produkcja sięga obecnie 12.000 tonn rocznie), albo nawet fabrykacja lakierów nitro-celulozowych, których mianowicie przemysł samochodowy zużywa coraz więcej.

Wpływ nieprzewidzianych i poważnych skutków nowych metod idzie w kierunku utworzenia z wszystkich przemysłów chemicznych jednego kompleksu. Coraz bardziej staje się problematycznem, aby jedna jakaś gałąź mogła pozostać niezależną i ochronić się od konsekwencyj postępu, który inną gałąź może już jutro osiągnąć.

Koncetracja przemysłów pokrewnych i zgrupowanie się przemysłów zbliżonych staje się więc rzeczą konieczną nie tylko dla interesów indywidualnych lecz i narodowych.

Potrzeba skoncentrowania przemysłów.

Ugrupowanie, w swoim rodzaju jedyne w świecie, noszące nazwę I. G. Farben-Industrie A. G., którego wartość giełdowa przekracza 20 milijardów franków francuskich, obejmuje dzisiaj większość przedsiębiorstw tego przemysłu niemieckiego, którego fabrykaty mają związek z chemją.

Nie należą do tego trustu tylko przedsiębiorstwa, uznane przez I. G. za zbyt małe, lub też te bardzo nieliczne, które dotychczas nie zgodziły się na warunki im narzucone. I jedne i drugie, czynne w dziedzinach ograniczonych, skazane są na walkę bezwzględną, którą I. G. („Industrial Giant“ jak ją nazywają Anglicy) wytrzyma bez szkody dla siebie, aż do chwili, gdy ostateczny upadek konkurentów pozwoli na podniesienie ceny na fabrykaty nie dające obecnie trustowi zysków.

Lękam się, że potęga I. G. nie jest do dziś dostatecznie doceniana. produkcja barwników przedstawia już tylko małą część jej działalności. Przyznaje ona sama, że straciła ostatecznie 30% swych rynków wywozowych, ale chlubi się, odzyskaniem tych samych co przed wojną dochodów przez obniżenie kosztów produkcji swych artykułów, względnie przez stworzenie nowych fabryk w krajach o wysokiej taryfie celnej.

I. G. ma nadal przewagę w dziedzinie przemysłu fotograficznego i farmaceutycznego.

Produkcja jej olbrzymich fabryk w Merseburgu (Leunawerke) i w Oppau wzmaga się z taką szybkością, że po pokryciu całkowitem ogromnego zapotrzebowania Niemiec będą one mogły eksportować w roku 1926—27 od 200.000 do 250.000 tonn azotu.

Już wspomniałem Panom z jakim pośpiechem I. G. zajęła się fabrykacją nawozów fosforowych: dniem i nocą wre praca w fabryce w Pisteritz celem ukończenia oddziału, który na wiosnę 1927 roku będzie mógł produkować 100 tonn fosforu dziennie.

Co się tyczy paliw syntetycznych to wysiłki są niemniejsze! Produkcja alkoholu metylowego dosięgła już 2.000 tonn miesięcznie. Zaniepokoiła ona

Stany Zjednoczone do tego stopnia, że podwyższyły o 50% cło wwozowe na ten produkt. W krótkim czasie trzeba będzie dodać do tej produkcji fabrykację na wielką skalę ropy syntetycznej według metody Bergius'a.

I. G. jest właścicielką lub współwłaścicielką całego szeregu kopalń znajdujących się w Westfalji i ogromnych pokładów lignitu w Saksonji.

Doszła dzięki układom z Towarzystwami wytwarzającemi jedwab wszelkiemi znanemi metodami, do zajęcia wybitnego miejsca w niemieckim przemyśle sztucznych jedwabi.

Posiada ona w Duisburgu hutę miedzi i własne wysokie piece.

Przez aljans z Metallbank kontroluje ona więcej niż połowę niemieckiej produkcji barwników mineralnych.

Ostatnio I. G. weszła do przemysłu żywic syntetycznych i lakierów nitrocelulozowych.

Wreszcie, korzystając z ostatniego powiększenia swego kapitału, rozciągnęła kontrolę nad najpoważniejszemi niemieckiemi fabrykami materjałów wybuchowych.

Jednem słowem nie ma takiej dziedziny przemysłu chemicznego, gdzieby I. G. nie starała się zapewnić sobie przewagi.

A ta potęga przemysłowa podwaja się wewnątrz kraju przez niepokojącą potęgę polityczną a na zewnątrz przez niesłychanie potężną propagandę.

Parę dni temu jeden z dyrektorów I. G. robiąc publicznie aluzję do pośredniego udziału Rzeszy w budowie instalacji amonjaku syntetycznego, uskutecznianej obecnie przez przemysł węglowy Rury, wyraził się w sposób następujący: „Kiedy widzimy, że Państwo buduje fabrykę azotową w obliczu prywatnego przemysłu azotowego za pieniądze z podatków, czyli przy pomocy pieniędzy, które myśmy dali — bo wszak I. G. jest jedną z instytucyj płacących największe podatki — to zmuszeni jesteśmy podnieść protest. Przemysł azotowy niemiecki może poszczycić się, że przyczynił się do odrodzenia ekonomicznego kraju. Możemy dowieść, że równowaga handlowa Niemiec została polepszona sumą blisko miljarda marek przez przemysł azotu syntetycznego".

Bezwątpienia prelegent zapominał o ofiarach Państwa, mniej lub więcej ukrytych, na rzecz pierwszych fabryk azotowych wielkiego trustu i jest przekonany, że w interesie Państwa przedewszystkiem leży oszczędzanie I. G. Zewnętrzny wpływ I. G. jest dziś widoczny dla ludzi najmniej wtajemniczonych. Powraca ona do swych dawnych metod dumping'u jak również szpiegostwa handlowego i przemysłowego. Rekrutuje i u nas, we Francji, całą armję agentów, którzy czekają, mając wspaniałe wynagrodzenie, na chwilę, gdy wytrwałość I. G. przemoże ochronę celną, zresztą bardzo umiarkowaną, ażeby zniszczyć niektóre z naszych wytwórczości. Produkty tych wytwórczości napotykają przy imporcie do Niemiec na nadmierne stawki celne, których — o ile mi wiadomo — nie zakwestjonowaliśmy dotychczas.

Kierownicy I. G. cieszą się tak wielkiem poważaniem swego Rządu, że w rokowaniach o charakterze raczej politycznym a tylko pozornie ekonomicznym — delegatami Rządu niemieckiego są właśnie przedstawiciele I. G.

W obliczu takiego monstrualnego ugrupowania staje się koniecznem zjednoczenie i naszych przemysłów oraz wytężona współpraca ich z Rządem!

Zrozumieli to Anglicy, choć są tak wielkimi indywidualistami. W 1900 roku profesor Haller, przypominając walkę pomiędzy metodami Leblanc'a

i Solvay'a, która tak długo pochłaniała największe wysiłki przemysłu brytyjskiego wskazał z jednej strony na United Alkali, ugrupowanie producentów sody metodą Leblanc'a, z drugiej zaś na Ludwika Mond'a, podówczas jedynego fabrykanta wyczuwającego intuicyjnie wartość metody Solvay'a.

Walka ta, mówił profesor Haller, zaabsorbowała przemysł chemiczny Wielkiej Brytanji, odwórciła Anglję od nowych dróg, które się otwierały dla umysłów obdarzonych inicjatywą tak dalece, że pozwoliła się ona zdystansować przemysłowi kontynentalnemu i że nie stworzyła nic godnego uwagi od 25-u lat. Brak przezorności w odpowiedniej chwili uczynił ją ofiarą najlepszych jej zalet: wytrwałej woli i uporczywości".

Miesiąc temu prasa angielska ogłosiła utworzenie „Imperial Chemical Industries Ltd." z kapitałem 56,802.996 funtów angielskich. Przez połączenie się czterech najpoważniejszych towarzystw przemysłu chemicznego:

Bruner Mond and Co Ltd, wielkiego producenta sody, — British Dyestuffs Corporation Ltd, stworzonego podczas wojny przy pomocy rządowej, celem fabrykowania barwników. — United Alkali Co., największych zakładów sztucznych nawozów i produktów nieorganicznych. — Nobel Industries Ltd., towarzystwa kontrolującego na całym świecie niezliczone fabryki materjałów wybuchowych.

I. C. I. (Imperial Chem. Ind.) jest zalegalizowana od dnia 4-ego grudnia 1926 roku.

Oświadczenia kierowników tych towarzystw, szczególnie sir Alfreda Mond'a nie pozostawiają żadnej wątpliwości co do celu nowostworzonego ugrupowania. Chodziło o stworzenie w obliczu I. G. potężnej organizacji, która mogłaby pertraktować z tamtą jak równy z równym o zarządzeniach koniecznych wobec światowego rozwoju ugrupowania angielskiego, polepszyć warunki techniczne przemysłu angielskiego przez odpowiednią selekcję metod wytwórczości i samych fabryk, oraz finansować wspólnie kosztowne poszukiwania niezbędne dla rozwiązania nowych zagadnień.

Niemcy przez swą bezgraniczną ambicję sprowokowały same zjednoczenie się swych przeciwników.

Nawet w Ameryce, obok olbrzymiego towarzystwa Du Pont de Nemours zgrupowały się przed kilku laty wielkie przemysły koksowniczy, sody, i barwników pod nazwą: „Allied Chemical Co" i walczą zażarcie z Niemcami o rynki Dalekiego Wschodu.

W ostatnim miesiącu w Brukseli przedstawiciel Min. Spraw Zagranicznych przemawiając w obecności króla belgijskiego napomykał o tem potężnem koncentrowaniu się przemysłu zagranicą i nalegał na przemysłowców belgijskich, aby coprędzej grupowali się, by módz zapewnić sobie należne miejsce na rynkach wywozowych, przez racjonalną organizację swej produkcji.

Podawał on za przykład Rząd niemiecki, który zwalnia od wszelkich podatków te fuzje, które są użyteczne dla Państwa i wyrażał zdanie, że Rząd belgijski powinien iść śladami Niemiec.

We Francji, gdzie duch indywidualizmu jest tak silnie zaakcentowany przemysł chemiczny zrozumiał po wojnie, jakkolwiek może niedość jasno, że nie będzie on mógł uniknąć tej światowej tendencji.

To też można było zauważyć najpierw poważną koncentrację w obrębie poszczególnych wytwórczości a następnie zlewanie się ugrupowań uzupełniających się.

Dziś przemysł chemiczny znajduje się przeważnie w rękach niezbyt wielkiej liczby Towarzystw stosunkowo potężnych, których produkcja jest dostatecznie rozmaita i których źródła surowców są odpowiednio zapewnione by stanowić siłę, z którą zagranica liczyć się musi.

Zaszła wielka zmiana w umysłach! A jeżeli utworzenie jednego potężnego trustu wydaje się jeszcze chwilowo rzeczą trudną, to jednak możemy mieć nadzieję, że w najbliższym czasie w obliczu niebezpieczeństwa nowych fuzyj, ustalimy pomiędzy wielkiemi towarzystwami francuskiemi, jeżeli nie wspólność interesów, to chociaż wspólność zapatrywań, która zapobiegnie rozpraszaniu wysiłków, tak szkodliwemu dla skuteczności badań naukowych i dla urzeczywistnienia zamierzeń przemysłowych w całej pełni.

Życzeniem naszem jest jedynie, ażeby Rząd ocenił należycie nasze wysiłki czynione dla ostatecznego uwolnienia Francji od zależności, jaka już raz mogła spowodować jej zgubę.

Pozostawiając na boku wszelką możliwość nowych konfliktów zbrojnych mamy nadzieję, że przedstawiciele nasi przy pertraktacjach z zagranicą będą zdawać sobie doskonale sprawę z możliwości bardzo poważnego oddziaływania poruszonych przez nas zagadnień na dziedzinę socjalną i finansową i że, wobec zuchwałych pretensyj naszych sąsiadów, staną się oni gorącymi obrońcami przemysłu, który będąc obarczony rozwiązywaniem powyższych problemów — jest obecnie jakby kluczem sklepienia gmachu ekonomicznego.

TADEUSZ ZAMOYSKI.

LABORATORJUM CHEMICZNE FABRIQUE NATIONALE.

W końcu kwietnia r. b. — na zaproszenie Centralnego Komitetu Przemysłu Belgijskiego — udała się do Belgji wycieczka, zorganizowana przez Izbę Handlową Polsko-Belgijską. W skład wycieczki wchodziło 10 osób, reprezentujących przemysłowe, rolnicze i finansowe życie Polski — pod przewodnictwem Prezesa Izby, p. Antoniego Wieniawskiego.

Wycieczka zwiedziła urządzenia portowe Antwerpji i Gandawy, instytucje finansowe Brukseli, zakłady ogrodnicze w okolicach Gandawy oraz wielki przemysł okręgu leodyjskiego. Podejmowana serdecznie i gościnnie przez sfery gospodarcze i polityczne Belgji — wycieczka miała możność zapoznania się z całokształtem życia ekonomicznego tego kraju o niewielkiej wprawdzie powierzchni, lecz znakomicie zagospodarowanego i bogatego.

Wśród szeregu zakładów przemysłowych, zwiedzanych przez wycieczkę polską, na specjalną uwagę — pod kątem widzenia przemysłu chemicznego — zasługują niektóre urządzenia Fabrique Nationale d'Armes de Guerre w Heristal pod Leodjum, zwłaszcza zaś laboratorja chemiczne tej fabryki.

Znakomita większość analiz chemicznych, których regularne prowadzenie niezbędne jest dla śledzenia fabrykacji, może być prowadzona w serjach. Analizy stali, stopów miedzi i glinu, śpiżu i innych surowców; analizy, których ilość wynosi 40 do 50000 rocznie, wymagają ciągłej pracy, wykonywane zaś są przy pomocy metod, jednakowych dla powtarzających się stale prac analitycznych. Szybkość i dokładność ich przeprowadzenia stanowi, oczywiście, o celowości pracy. Oba te

względy skłoniły kierownictwo fabryki do wypracowania najdrobniejszych szczegółów manipulacyj analitycznych, stosując przytem ostatnie zdobycze wiedzy — w dążeniu do osiągnięcia ścisłych wyników. Aby przytem prędkość pracy doprowadzić do maksimum, należało dążyć do jej uproszczenia, a nawet pewnej mechanizacji. W tym celu, przy organizacji pracowni chemicznej, starano się zrealizować cztery następujące zasady:

1. Pracownik powinien znaleźć wszystkie aparaty i odczynniki niezbędne do analizy, nie odchodząc od stołu laboratoryjnego,

2. stoły laboratoryjne winny być tak ustawione, aby uniknąć przenoszenia materjałów z jednego na drugi,

3. należy wyspecjalizować pracowników w wykonywaniu analiz jednego typu,

4. personel winien być zainteresowany w szybkiem i dokładnem wykonaniu analizy.

Stwierdzić trzeba, że organizacja pracowni chemicznej F. N. odpowiada najzupełniej postawionym wymaganiom. Wszystko, co jest niezbędne dla przeprowadzenia analiz seryjnych, zgrupowane jest w jednej sali. Stoły laboratoryjne odpowiadają najzupełniej wymaganiom pracy tak, że pracownik zmuszony jest odchodzić od nich podczas wykonywania analizy tylko dwa razy: celem przyniesienia prób oraz przeprowadzenia odważań w pokoju wagowym. Każdy stół zaopatrzony jest w instalacje, zaopatrujące pracownię w wodę, gaz, prąd elektryczny o napięciu 120 Volt, siarkowodór; specjalne urządzenia odprowadzają wodę, gazy, pary i dymy, zaś instalacja próżniowa pozwala w każdej chwili osiągnąć w aparaturze ciśnienie 10 *mm* rtęci. Wszystkie te rury i przewody z łatwością dają się odróżnić na oko, dzięki całemu systemowi kolorów, na jakie pomalowano części instalacyjne, oraz różnorakiem formom kranów i kurków. Celem ułatwienia pracy stoły laboratoryjne podzielone są na trzy kondygnacje: jedna z nich przeznaczona jest na rozpuszczanie, rozdrabnianie i przeprowadzanie reakcyj przy pomocy odczynników ciekłych lub gazowych; druga — do przeprowadzenia parowań i stężań, jak również dla celów filtracyjnych; trzecia wreszcie — do sączenia i przemywania. Podobnie urządzonych stołów posiada laboratorjum chemiczne F.N. ogółem 7; długość każdego z nich wynosi prawie 7 metrów. Niezależnie, sześć innych stołów urządzonych w analogiczny sposób, lecz przeznaczonych dla specjalnych celów, znajduje się w laboratorjum. Są to stoły przeznaczone do pracy przy pomocy metody Sarn-Ström'a (działanie kwasem sulfochromowym), do oznaczeń jodometrycznych, wreszcie elektrolitycznych. Prócz tego, pośrodku sali ustawiony jest duży stół zaopatrzony w wodę destylowaną, powietrze ścieśnione, prąd elektryczny i t. d. — przeznaczony do użytku ogólnego. Są tam mufle, piece i inne aparaty, używane rzadziej, niemniej jednak potrzebne. Wreszcie serja 10-ciu stołów przykrytych szklanemi okapami i połączonych ze specjalnym wyciągiem — służy do prowadzenia wyparowań nocą oraz tych prac, podczas których wydziela się specjalnie wielka ilość szkodliwych dla zdrowia par i gazów. Tutaj też znajduje się aparat wytwarzający siarkowodór, rozprowadzany potem specjalnemi przewodami do indywidualnych stołów pracy. Część sali oddzielona jest ścianą szklaną, celem umieszczenia tam wag analitycznych.

W laboratorjum działa wyłącznie personel kobiecy, który pracuje pod kierownictwem chemika. Zasadą, jaka jest stosowana w laboratorjum, celem osiągnięcia najlepszych rezultatów jest wykonywanie każdej analizy przynajmniej dwukrotnie. Otrzymany rezultat analizy uważa się za ścisły wówczas, gdy obie analizy, przeprowadzone niezależnie przez dwie pracownice dadzą rezultaty, różniące się tylko w granicach dopuszczalnego błędu. Każdą więc próbkę, po nadejściu do laboratorjum, dzieli chemik na kilka części, z których dwie przekazuje dwu pracownicom

w ten sposób, że żadna z nich nie wie, która otrzymała drugą próbkę. W ten sposób ma się pewność niezależnego wykonywania każdej analizy i równocześnie możność kontroli pracy.

Dzięki racjonalnej organizacji pracy można było zastosować system płacy akordowej, od ilości rzetelnie wykonanych analiz. Dzięki temu otrzymuje się niezbędną w ruchu fabrycznym szybkość wykonywania prac analitycznych.

Jasne jest, że przy tak zorganizowanej pracy wszelkie prace pomocnicze muszą być przeprowadzane poza pracownią analityczną. Mycie naczyń i przygotowanie odczynników dokonywane jest przez specjalny personel w osobnych na ten cel przeznaczonych ubikacjach.

Od osob, prowadzących wykonawczą pracę analityczną, niepodobna też wymagać, aby śledziły za postępami wiedzy, studjowały bieżącą literaturę naukową lub obmyślały ulepszenia i nowe systemy pracy. Zwłaszcza, że personel wykonawczy rekrutuje się z osób nieposiadających właściwego przygotowania naukowego dla podobnych celów. Dlatego też należało powołać do życia specjalną pracownię o celach badawczych. Pracuje w niej 16-stu chemików z wyższem wykształceniem. Na specjalną uwagę w laboratorjum badawczem zasługuje sala o stałej temperaturze (podwójne drzwi i okna, podwójne ściany, w których znajdują się kaloryfery i t. p.) — przeznaczona do analiz gazowych, oznaczania wartości kalorycznej, destylacji frakcjonowanej. Tutaj też prowadzone są prace z zakresu spektroskopji, refraktrometrji, fotometrji.

Związane z pracowniami chemicznemi jest laboratorjum fotograficzne, prowadzące szereg prac fotograficznych i kinematograficznych. Zasługuje między innemi na uwagę aparat kinematograficzny, pozwalający dokonywać kilkuset zdjęć na sekundę; aparat ten służy do fotografowania maszyn będących w ruchu.

Podobnie, jak w szeregu innych zakładów przemysłowych i instytucyj belgijskich — jedną z charakterystycznych cech pracy w laboratorjach Fabrique Nationale jest spokój i dobra organizacja pracy. W dużej sali, gdzie pracuje kilkadziesiąt osób, nie widać żadnego pośpiechu ani zdenerwowania; mimo to jednak — praca idzie składnie i szybko, zaś rezultaty jej, dzięki racjonalnie zorganizowanej kontroli i sprawdzaniom, dają znakomite wskazówki kierownictwu ruchu co do prowadzenia fabrykacji. Należy jednak zauważyć, że laboratorjum F. N. jest jedną z najbogaciej wyposażonych i najsprawniej działających pracowni chemicznych w Belgji.

Sądzić należy, że przeszczepienie na grunt Polski niektórych metod pracy laboratoryjnej stosowanych w Belgji dałoby dobre rezultaty. Zwłaszcza celowo jest pomyślany system wykonywania analiz seryjnych, tem prostszy w stosowaniu na każdym innym terenie, że nie wymagający żadnych specjalnych urządzeń.

Z CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO.

Dnia 3 czerwca odbyło się posiedzenie Wydziału Czynnego, na którem zostali zatwierdzeni następujący pracownicy Instytutu:

p. inż. Romuald Orosz w charakterze adjunkta
p. inż. Zdzisław Zaleski „ „
p. inż. Tadeusz Rabek „ asystenta
p. inż. Stanisław Mantel „ „

Dnia 24 czerwca o godz. 17-tej odbyło się posiedzenie Kuratorjum Chemicznego Instytutu Badawczego, które zaszczycił swoją obecnością Pan Prezydent Rzeczypospolitej Polskiej Ignacy Mościcki.

Szczegółowe sprawozdanie z posiedzenia poda Redakcja w następnym numerze Przemysłu Chemicznego.

Dnia 24 czerwca odbyło się podpisanie umowy z Górnośląskim Związkiem Przemysłowców Górniczo-Hutniczych w Katowicach w sprawie współpracy technicznej.

Prezydjum Związku w osobach prezesa p. Dr. h. c. Generalnego Dyrektora Gustawa Willigera, wiceprezesów p. Generalnego Dyrektora inż. Pawła Gajsenheimera i Generalnego Dyrektora inż. Józefa Kiedronia oraz Dyrektora Związku Dr. Zygmunta Przybylskiego po podpisaniu umowy zostało przyjęte na audjencji przez Pana Prezydenta Rzeczypospolitej Ignacego Mościckiego.

Prezes Dr. h. c. inż. Gustaw Williger wygłosił dłuższe przemówienie, w którem podkreślił, że powstanie Instytutu należy zawdzięczać inicjatywie i pracy Pana Prezydenta, poczem imieniem Związku wręczył Panu Prezydentowi ozdobnie oprawiony egzemplarz umowy zawartej z Instytutem.

Po skończonej audjencji odbyło się w prywatnych apartamentach Pana Prezydenta Rzeczypospolitej śniadanie, w którem wzięli udział wyżej wymienieni przedstawiciele Związku, prezes Kuratorjum Chemicznego Instytutu Badawczego Prof. Dr. Jan Zawidzki oraz Dyrektor Instytutu Dr. Zenon Martynowicz.

KSIĄŻKI NADESŁANE DO REDAKCJI.

Materjały do ankiety w sprawie kodyfikacji polskiego prawa naftowego. Lwów. 1927. Nakładem Krajowego Towarzystwa Naftowego. 64 str. 4° zawiera: — 1. Juljan Mokry i Marjan Rosenberg: II Projekt Polskiej Ustawy Naftowej. str. 21. — 2. Rezolucje proponowane przez inż. Szczepanowskiego na Państwowej Radzie Naftowej. str. 6. — 3. Inż. Władysław Szaynok: Zmiana polskiej ustawy naftowej. str. 2. 4. Ska Akc. Fanto w Warszawie: Projekt polskiej ustawy naftowej. str. 1. — 5. Dr. Józef Wróblewski: Główne wytyczne polskiej ustawy naftowej, str. 4. — 6. Stowarzyszenie polskich inżynierów przemysłu naftowego w Borysławiu: Wnioski i ich umotywowania w sprawie kodyfikacji polskiego prawa naftowego, jako odpowiedź na ankietę rozpisaną przez Krajowe Towarzystwo Naftowe. str. 9.

P. Maurice Vèzes. *Leçons de Chimie Physique.* Paris 1927. Vuibert, Boulevard St. Germain, 63. — Atomes et molécules (Définitions et lois fondamentales. Détermination des poids atomiques. Détermination des poids moléculaires). Électrochimie (Électrolytes. Transport des ions. Forces électromotrices. Energie des piles. Électrolyse. Les atomes). Vitesse des réactions (Vitesse des réactions. Catalyse). Équilibres chimiques (Généralités. Systèmes univariants. Systèmes invariants. Systèmes bivariants à un seul constituant. Systèmes bivariants binaires: Dissolutions — sans et avec phase gazeuse: Mélanges doubles — avec et sans phase gazeuse. Systèmes trivariants. Systèmes quadrivariants. Faux équilibres). str. 545 — 292 rysunki.

Preparaty lecznicze. Przemysłowo-handlowe zakłady chemiczne Ludwik Spiess i Syn sp. akc. Warszawa 1927. str. 30.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

Nowa metoda oznaczania azotu w paliwach. G. LAMBRIS. — *Brennstoff- Chem., 8, 69—73, 89—93 (1927).*

Stosowane dziś metody oznaczania azotu w paliwach, mianowicie metoda Kjeldahla i spalanie nad tlenkiem miedzi, mają poważne ujemne strony. Metoda Kjeldahla nie jest dokładna, a przy spalaniu zawsze istnieje obawa, że metan nie spali się całkowicie, o ile nie spalamy nadzwyczaj wolno. Autor opisuje metodę spalania w dwóch fazach. W pierwszej spala się substancję doprowadzając tlen, a produkty spalenia chwyta się w naczyniu pośredniem z ługiem potasowym. Po pochłonięciu kwasu węglowego pozostaje oprócz azotu także mieszanina niespalonych gazów i tlenu. Tę pozostałość przepuszcza się przez spiralę platynową rozgrzaną elektrycznie, przez co następuje dodatkowe spalanie. Przez tę kombinację oznacza się azot w formie elementarnej.

Autor zaleca umieszczanie w rurze do spalań dwóch porcyj substancji oddzielonych od siebie dłuższą warstwą azbestu, oraz przyłączanie dwóch azotometrów. W ten sposób można wykonać bezpośrednio po sobie dwa oznaczenia.

Aparat do wywiązywania tlenu i kwasu węglowego jest w specjalny sposób skonstruowany.

Oznaczenia azotu tą metodą trwają znacznie krócej i są ściśle, gdyż ma się pewność, że chwytamy czysty azot, bez domieszek innych gazów.

Metodę tę autor wypróbował, spalając substancje bezazotowe (np. cukier), następnie o dokładnie znanej zawartości azotu, nakoniec paliwa. Powtórne spalania różnych paliw dają wyniki zgodne w setnych procentu.

Schematyczny rysunek objaśnia aparaturę użytą przy tej metodzie, pięć tabelek podaje wyniki analityczne. *J. D.*

Przemysłowa przeróbka węgli kamiennych na produkty organiczne o znaczeniu technicznem. — G. Patart. — *Chimie et industrie, 16, 713—729 (1926).*

Interesująca ta rozprawa po wstępie ogólnym podaje wyniki prób autora przemiany węgli na produkty zawierające tlen, a to drogą ich zgazowania i katalizy pod dużem ciśnieniem. Wyjściowym materjałem jest gaz z węgli bitumicznych, które można bezpośrednio zgazowywać, lub poprzednio wygazowywać. Ilość gazów zdolnych do reakcji, t. j. tlenku węgla i wodoru uzyskana z 1 kg. węgla w obu wypadkach będzie jednakowa. Natomiast gaz pochodzący z destylacji zmieszany z gazem wodnym zawiera większą ilość gazów nieczynnych, t. j. azotu, metanu, kwasu węglowego niż gaz wodny, należy zatem naprzód węgiel wygazować. Gaz krążący ponad kontaktem w zamkniętym systemie pod wysokiem ciśnieniem, wskutek ubywania gazów reaktywnych wzbogaca się w gazy nieczynne. Wskutek tego cząstkowe ciśnienia tlenku węgla i wodoru, decydujące dla przemiany, spadają, i po pewnym czasie musi się wypuszczać pozostałe gazy, o ile nie zwiększymy ciśnienia ogólnego, lub o ile nie wbudujemy aparatury do absorbcji względnie kondensowania przez oziębianie kwasu węglowego, metanu i azotu. Wypuszczanie gazów następuje, gdy ilość składników nieczynnych wzrośnie do 40—50%. Gaz ten traci się przez to do dalszej reakcji, ale może on być użyty w inny sposób, mianowicie jako gaz opałowy

(3500 kal.), do popędu gazowych motorów kompresyjnych, lub do regeneracji według Bergiusa na podstawie reakcji $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 - 49$ Kal.

Jako materjały kontaktowe tlenek *Zn* i Cr^{III} mają wyższość nad tlenkiem żelaza, który zbyt szybko ulega zatruciu. Ciśnienia stosowane przy reakcjach wynoszą od 350 atm. (alk. metylowy) do 450 atm. (alk. wyższe). Pewne kontakty pracują z średnią wydajnością już przy ciśnieniu 200 atm. Stosownie do użytego katalizatora uzyskuje się cały szereg różnych związków organicznych, które poprzednio już otrzymał A. Mitasch w Bad. Fabr. Sody i Anil.[1]). W czystym stanie i z teoretyczną wydajnością otrzymuje się tylko alkohol metylowy, inne produkty jako mieszaniny. Selektywnie działających katalizatorów nie znaleziono. Wydajność wynosi: 1 kg alkoholu metylowego z 2 kg węgla, i 1 kg alkoholu izobutylowego z 3 kg węgla, pod warunkiem, że potrzebna energja będzie w ekonomiczny sposób wyzyskana. Tabele i równania chemiczne objaśniają procesy, a 6 fotografij przedstawia urządzenia fabryczne do przeróbki węgla tą metodą. *J. D*

Synteza oleju ziemnego pod zwykłem ciśnieniem z produktów zgazowania. węgla — F. FISCHER i H. TROPSCH — *Brennstoff-Chem. 7. 97—104, 299. (1926).*

Autorzy podają wyniki swych badań nad syntezą w obecności kontaktów związków organicznych z gazu wodnego pod zwykłem ciśnieniem. W odróżnieniu od syntezy pod ciśnieniem zwiększonem, która daje związki zawierające tlen, produktem syntezy pod ciśnieniem normalnem jest mieszanina homologów metanu, przyczem sam proces zachodzi w temperaturach niższych. Jako kontakty stosowano metale grupy ósmej układu perjodycznego, głównie żelazo, kobalt i nikiel bądź w stanie czystym, bądź z domieszkami tlenków innych metali jak: tlenek chromu, cynku, berylu, metali ziem rzadkich, uranu, glinu, magnezu a także kwasu krzemowego i węgla aktywowanego. Kontakty otrzymywano przez redukcję wodorem w temp. 350—500^0 tlenków odpowiednich metali, otrzymanych przez prażenie azotanów, lub też strąconych węglanami alkalji.

Zachowanie się żelaza, kolbaltu i niklu jako kontaktów było niejadnakowe. W stanie czystym najlepsze stosunkowo wyniki dawał kobalt w temp. około 270^0, przyczem jako produkt reakcji występowała mieszanina węglowodorów ciekłych, podobna do ropy naftowej pensylwańskiej, jak również benzyny, które chwytano za pomocą węgla aktywowanego. W przypadku niklu jako katalizatora otrzymywano głównie metan.

Ciekawem jest, że przy podwyższeniu temperatury, celem zwiększenia prędkości reakcji, ilość homologów metanu znacznie malała, natomiast głównym produktem reakcji stawał się metan. Znaczny wpływ na zachowanie się kontaktu wywierają domieszki tlenków innych metali, przyczem autorzy tłumaczą ich znaczenie głównie jako środków zwiększających powierzchnię czynną kontaktu i wskutek tego powodujących lepsze wyniki.

Jako produkt wyjściowy służyła początkowo mieszanina tlenku węgla i wodoru, następnie zwykły gaz wodny, z którego usunięto siarkę z obawy przed zatruciem kontaktu.

Jako produkt reakcji otrzymano mieszaninę ciekłych jak również i stałych węglowodorów głównie szeregu metanu, zaś w gazach oprócz benzyn w stanie pary gazowe pochodne metanu oraz dwutlenek węgla i wodę. Benzyny i wyżej wrzące

[1]) Ber. **59**, 13—36 (1926).

frakcje (do 180°) charakteryzowały się bardzo małą zawartością związków nienasyconych, wskutek czego nie ziemniały się nawet po dłuższem staniu.

Mechanizm reakcji tłumaczą autorzy powstawaniem węglików. Kontakt pobiera z tlenku węgla węgiel, tworząc węglik, który następnie pod działaniem wodoru przechodzi zpowrotem w wolny metal, podczas gdy węgiel uchodzi zeń w postaci prawdopodobnie narazie grup metylowych. Grupy te łącząc się wzajemnie dają związki nasycone, przyczem jednocześnie działa na nie i wodór, dając metan. W niższych temperaturach prędkość łączenia się grup metylowych między sobą jest większa niż przyłączania wodoru, wskutek czego powstają wyższe pochodne metanu, w wyższych zaś temperaturach przeważa działanie wodoru, w rezultacie więc tworzyć się powinien głównie metan.

Tworzące się podczas reakcji węgliki nie są zwykłemi węglikami, zawierającemi mało węgla. Według autorów w owych przypuszczalnych węglikach prawdopodobnie na jeden atom metalu przypada najmniej jeden atom węgla. Są one zresztą związkami bardzo nietrwałemi i mogą istnieć tylko w pewnych wąskich granicach temperatur.

S. J.

Mieszanie węgli kamiennych przed gazowaniem — A. THAU — *Gas Wasserfach, 69, 970—971 (1926).*

Według badań Parra, węgiel koksowy musi nie tylko posiadać dostateczną ilość bitumów wiążących, ale bitumy te muszą posiadać punkt topnienia 350—450°. O stosownem mieszaniu różnych gatunków węgli pisał też Brownlie [1]). W nowszych czasach technika idzie w kierunku prażenia (Verschwelung) węgli, w celu uzyskania bezdymnego paliwa, wyróżniającego się dużą reaktywnością, i nadającego się specjalnie do zgazowywania. Celem takiego postępowania jest wytwarzanie prądu elektrycznego w maszynach gazowych pędzonych gazem generatorowym wzmocnionym gazem pierwotnym (Schwelgas). Uzyskana przytem smoła pierwotna, ewentualnie uwodorzona, nadawałaby się do popędu maszyn zamiast oleju ciężkiego. Coraz większe też znaczenie ma dodawanie półkoksu do węgli koksujących.

Polepszanie węgli koksujących przez mieszanie różnych gatunków znane jest i stosowane od przeszło 75 lat. Państwowemu angielskiemu Instytutowi badawczemu paliwa udało się sporządzić twardy i zbity koks z 60% silnie pęczniejącego węgla i 40% węgla nie koksującego. Przekonano się też, że nie tylko zawartość bitumów ma tu znaczenie decydujące, ale także temperatura wygazowania. W piecach z materjału silika uzyskano dobry koks z mieszaniny 55% węgla koksującego i 45% niekoksującego, podczas gdy w piecach szamotowych nie udało się z tej mieszaniny otrzymać koksu zdatnego do użytku.

Koppers uważa za niezbędne daleko posunięte zmielenie węgli w celu uzyskania dokładnej ich mieszaniny. Lecoq, który robił próby z węglem zagłębia Saary, otrzymał dodatnie wyniki mieszając 80% silnie pęczniejącego węgla o 35% lotnych części z 20% węgla chudego o 15% części lotnych. Również z węgli śląskich otrzymano dobry koks hutniczy, mieszając je z 15% westfalskich antracytów lub 15% wyprażonego własnego węgla. Korzystne jest dodawanie do węgli silnie pęczniejących dokładnie zmielonego koksu, przez co węgiel robi się bardziej chudy, musi się jednak uwzględnić, że koks domieszany nie będzie wydzielał ani gazu, ani produktów ubocznych. Markle koksował odpadki antracytowe z pakiem (83% antracytu, 17% paku) i otrzymał koks równowartościowy zwykłemu. Robiono też

[1]) Gas World, Coking Section, 1926, 95.

próby chemicznego preparowania węgli, mianowicie wytrawiano je parami fenolowemi smoły pierwotnej przy 230°, a następnie dodawano je do węgli bitumicznych. Przy sposobie Strafforda miesza się zmielony węgiel koksujący i niekoksujący z dodatkiem emulsji wodnej mydła miękkiego lub kreozotu (80—90% niekoksującego, 10—20% koksującego węgla). Koks uzyskany tą metodą, mimo iż jest bardzo twardy i zbity jest łatwo zapalny. *J. D.*

Silne oziębianie gazów węglowych w celu usuwania naftalinu, amonjaku i pary wodnej. — F. LENZE i RETTENMAIER — *Gas u. Wasserfach*, *69*, *689—691 (1926).*

Chłodzenie gazu, wymywanie naftalinu, usuwanie amonjaku odbywa się normalnie w trzech odrębnych fazach czyszczenia. Autorzy, posługując się próbną aparaturą starali się stwierdzić, czy jest możliwe połączenie tych trzech zabiegów i wykonywanie ich równoczesne przez silniejsze chłodzenie gazu. Skutek chłodzenia gazu zależny jest od prężności par danych związków przy wchodzących w grę temperaturach. Prężność par naftalinu wynosi przy 0°—0,006 *mm Hg*, co odpowiada 4, 5 *g* naftalinu w 100 m^3 gazu, oczyszczenie w tych granicach można osiągnąć zapomocą bardzo dobrze działającej płóczki naftalinowej. Prężność wody przy 0° wynosi 4,5 *mm Hg*, co odpowiada 474 *g* w 100 m^3. Jest to ilość bez znaczenia. Trudniejsze jest usuwanie amonjaku tą drogą. Oziębianie gazu do —33, 5°*C* w celu skondensowania amonjaku na płyn nie da się zastosować z powodu kosztów. Według autorów w temp. około 0° amonjak występuje w gazie w formie węglanu, a ciśnienia cząstkowe amonjaku z roztworów węglanu maleją tylko wolno poniżej tej temperatury. Zatem chłodzenie gazu poniżej 0° nie jest wskazane.

W rozprawie umieszczono schemat i opis urządzenia próbnego. Oziębianie do 0° zastępuje całkowicie płóczkę naftalinową, a częściowo płóczki amonjakowe, gdyż uzyskuje się gaz zawierający 60 g amonjaku w 100 m^3 gazu, musi się zatem jeszcze gaz płókać na skruberach z czystą wodą. W każdym razie uzyskana woda amonjakalna jest bardziej skoncentrowana niż zwykle. Zestawienia cyfrowe i trzy wykresy uzupełniają rozprawę. *J. D.*

Oczyszczanie gazów koksownianych na drodze mokrej. Jego znaczenie przy przetłaczaniu gazu na wielkie odległości. — CH. BERTHELOT — *Chimie et industrie*, *14*, *663—678 (1925).*

Obszerny ten artykuł zajmuje się stosowaniem taniego gazu koksownianego. Sprawa ta jest dla miast bardzo ważna, gdyż przedstawia wielkie korzyści gospodarcze. Z stosowaniem tego gazu związana jest kwestja przesyłania go na większe odległości. Zawarte w gazie związki siarkowe nagryzają rurociągi; gaz musi być zatem odpowiednio oczyszczony już na miejscu jego wyrobu. Gdy do usuwania związków siarkowych stosujemy masę czyszczącą, to na każde 1000 m^3 produkcji dobowej liczymy 3·5 m^2 powierzchni masy, przyczem szybkość przepływu gazu nie może być większa niż 5 *mm* na sekundę, a czas zetknięcia się gazu z masą nie może trwać krócej niż 8 minut. Wielkie ilości masy wymagają odpowiednich skrzyń, a regenerowanie masy jest kłopotliwe. Co prawda, sprawność masy można pięciokrotnie zwiększyć, dodając do gazu 1% powietrza, przez co regeneracja odbywa się samoczynnie już w skrzyniach, ale mimo wszystko oczyszczanie gazu tą drogą nie jest całkowite.

Dokładniej, prędzej i taniej można gaz oczyścić przez płókanie roztworem

sody. Wtedy szybkość przepływu gazu może osiągnąć 60 *mm* na sek. Sposób ten stosowany jest w St. Zjedn. z bardzo pomyślnym skutkiem. Roztwór sody usuwa H_2S, CO_2, *HCN*, wytwarzając *NaHS*, $NaHCO_3$, *NaCN*. Reakcje tu zachodzące są odwracalne, co zostało wyzyskane do regeneracji sody. W ten sposób w Ameryce oczyszczają dziennie ok. 8 miljonów m^3 gazu.

W celu uzyskania siarki w Ameryce płóczą gaz rotworem sody z zawiesiną tlenku żelaza, przyczem po szeregu reakcyj wydziela się wolna siarka. W artykule pomieszczono 12 rysunków (fotografij, schematów i wykresów) oraz szczegółowo wyjaśniono aparaturę i zachodzące reakcje. W równaniach chemicznych (str. 676) kilka pomyłek, które łatwo sprostować. *J. D.*

Oczyszczanie wód odpływowych zawierających fenol. — H. BACH. — *Z. angew. Chem.* ***39****, 1093—1098 (1926).*

Artykuł dotyczy wód odpływowych z przeróbki produktów ubocznych gazowni i koksowni. Ślady fenoli w tych wodach powodują, iż woda rzeczna, mimo filtrowania staje się niezdatna do picia i gotowania, a ryby nabierają zapachu karbolowego. W Anglji i Ameryce usuwają te wody częściowo przez odparowanie, stosując je do gaszenia ognia. O ile wody te są rozcieńczone, ciepło koksu nie wystarcza do ich odparowania, a praca tym systemem jest niehigjeniczna. Racjonalniejsze jest albo uzyskiwanie fenoli, albo ich rozłożenie. W pierwszym wypadku wyciąga się fenole benzolem, a następnie frakcjonuje lub rozpuszcza w ługu sodowym. Według patentu amer. odpędza się fenole całkowicie łącznie z amonjakiem w postaci związku. Mieszaninę amonjaku i fenolanu amonowego przepuszcza się przez ług sodowy, który pochłania fenol, a amonjak przechodzi do dalszej przeróbki. O ile nie jest możliwe stosowanie tej metody, pozostaje niszczenie fenoli na drodze biologicznej.

Autor opisuje metodę i urządzenie „Emschergenossenschaft“, które jest ulepszoną metodą Fowlera. Polega ona na tem, że można wyhodować „biologiczne rasy“ bakteryj zdolne do pochłaniania większych ilości fenoli. Dwa rysunki przedstawiają odpowiednie urządzenie. *J. D.*

Smołowanie dróg zapomocą emulsji — H. MALLISON — *Z. angew. Chem.* ***39****, 1450—1451 (1926).*

Przy smołowaniu dróg odróżnia się smołowanie powierzchowne od wewnętrznego. Przez kilkakrotne pokrywanie powierzchni szosy gorącą smołą i posypywanie jej szutrem powstaje zwarta, nie dająca pyłu pokrywa podobna do asfaltu. Przy smołowaniu wewnętrznem gorąca smoła stanowi spoiwo gładko ubitego suchego szutru. Autor opisuje sposób dr. Raschiga zwany „kiton“ oraz sposób zakładów Rütgersa zwany „Magnon“. Ten ostatni sposób jest smołowaniem wewnętrznem. „Magnon“ jest to preparat, w którym smoła z małą ilością ciał nieorganicznych jest zmieszana w postaci pasty. Pasta ta rozpuszcza się w wodzie na czarną emulsję i w tej formie rozpryskuje się ją na szosie. Wnika ona we wszelkie szpary i pokrywa szuter powłoką smoły szczelnie przylegającą i spajającą kamienie. Rozdział emulsji jest bardzo szybki. Autor podnosi zalety tej metody i załącza dwie fotografje smołowania dróg płynem „Magnon“. *J. D.*

8. CERAMIKA, SZKŁO, CEMENT, MATERJAŁY BUDOWLANE.

Wpływ ogrzewania na kaolinit i inne gliny — J. W. MELLOR i A. SCOTT — *Trans. Ceram. Soc. (England)* **23**. *322—329. (1924).*

Badania wielu autorów wykazały, że krzywe ogrzewania kaolinitu wykazują dwa punkty krytyczne: jeden w temp. około 500°, drugi w temp. 900—1000°. J. W. Mellor i A. Scott wyjaśniają w następujący sposób przemiany, zachodzące w tych temperaturach. Wyjaśnienia te opierają się przedewszystkiem na pracach J. W. Mellora i współpracowników.

Punkt przegięcia na krzywej ogrzewania kaolinitu w temp. około 500° jest ściśle związany z wydzielaniem się wody konstytucyjnej. Bliższe badania wykazały, że odwodnienie kaolinitu nie zachodzi w pewnej ściśle określonej temperaturze, że ze wzrostem temperatury wzrasta prędkość rozkładu kaolinitu i że rozkład kończy się całkowicie w temp. powyżej 500°. Kaolinit przez ogrzanie do temp. powyżej 500° rozkłada się na wolną krzemionkę, glinkę i wodę.

Załamanie na krzywej ogrzewania kaolinitu w temp. 900—1000° odpowiada przemianie, jakiej ulega glinka, powstała z rozkładu kaolinitu podczas procesu odwadniania.

Podczas dalszego ogrzewania produktów rozkładu kaolinitu (do temp. 1200°) zjawiają się kryształy sylimanitu ($Al_2O_3 . SiO_2$). Występowanie sylimanitu w różnych wyrobach ceramicznych zostało wielokrotnie stwierdzone przez cały szereg badaczy.

W kaolinicie ogrzanym do 1700° zauważono występowanie nowego związku $3\ Al_2O_3 . 2\ SiO_2$ — mulitu. W obecnej chwili brak jeszcze danych, aby istnienie tego związku uważać za zupełnie pewne.

Prócz powyższej teorji rozkładu kaolinitu pod wpływem ogrzewania autorzy przeprowadzają dyskusję z poglądami innych badaczy dając przytem obszerne zestawienie literatury tego zagadnienia. *J. K.*

9. TECHNOLOGJA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

JÓZEF TURSKI.

POSTĘPY WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO I TECHNOLOGJI BARWNIKÓW.

(Ciąg dalszy).

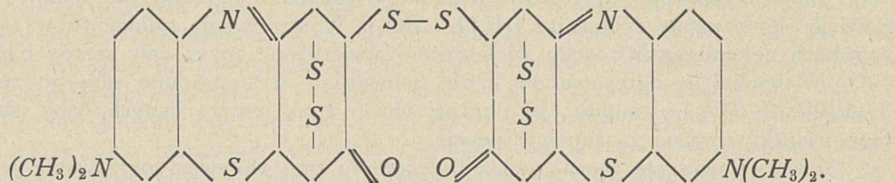
Postępy w technice siarkowania.

Barwniki siarkowe są najtrwalszemi z grupy tanich barwników. Łączenie z siarką elementarną można uważać za najdostępniejszą dziedzinę techniki barwników, gdyż prawie większość aromatycznych i cały szereg alifatycznych z łatwością przy siarkowaniu tworzą barwniki, tak że w mniemaniu niektórych dość stopić pierwszy lepszy odpad o charakterze organicznego związku z siarką lub wielosiarczkami, aby otrzymać rzekomo technicznie wartościowy barwnik siarkowy. Podczas wojny światowej tego rodzaju technika barwników siarkowych była w rzeczy samej dość rozpowszechnioną. Tego typu barwniki miały wartość i znaczenie surogatów tej samej kategorji, co np. osławione niemieckie „Ersatze“ mydła przy braku tłuszczów w państwach centralnych. Właściwa technika barwników siarkowych pełnowartościowych należy do dziedzin niezmiernie precyzyjnych, wymagających zacho-

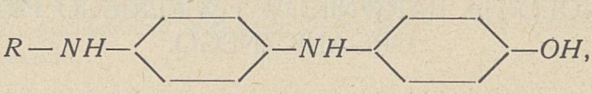
wywania dokładnych warunków fizykalno-chemicznych, niekiedy tak dokładnych, że przy możliwościach wielokierunkowych reakcyj, nie dają się przeprowadzać w małych rozmiarach w zwykłych warunkach laboratoryjnych, ogólnie przyjętych, i wymagałyby nader skomplikowanych źródeł ciepła i sposobów mieszania. Sam proces siarkowania należy do procesów o niezwykle złożonym chemiźmie, dotąd zupełnie niewyjaśnionym. Technika siłą potrzeby wyjaśniła nieco budowę produktów siarkowania paratoluidyny względnie niektórych aminów aromatycznych i rzuciła kilka luźnych teoryj o możliwości budowy niektórych barwników siarkowych. Chemja siarkowania nie należy do dziedzin zbytnio pociągających teoretyków, gdyż wymaga nader żmudnych i niewdzięcznych badań, dla osiągnięcia rezultatu niekiedy nic niemówiącego w dziedzinie możliwości ogólnych założeń.

W Polsce teorją siarkowania interesuje się L. Szperl, który ogłosił szereg prac o siarkowaniu niektórych alkoholi, aldehydów i kwasów szeregu aromatycznego. (Roczn. chemji **6**, 155, 729, 1926).

Do interesujących usiłowań wyjaśnienia budowy niebieskich barwników siarkowych należy zaliczyć pracę znanego z badań nad budową barwników A. Binza i C. Raetha (Ber. **58**, 309, (1925), którzy przez współdziałanie chloranilu, paraaminodwumetyloaniliny i siarczku sodowego otrzymali błękit siarkowy, któremu ze względu na produkty redukcji i alkilowania przypisać należy wzór:



Cenne spostrzeżenie w dziedzinie barwników siarkowych zostało dokonane przez Berlińską „Agfa“ zasłużoną pionierkę w tej dziedzinie, polegające na tem, że indofenole i leukoindofenole typu:



które zwykle przy siarkowaniu prowadzą do barwników niebieskich, w wypadku zawierania w pierścieniu dwuaminowym grup chlorowcowych prowadzą do barwników fiołkowych. (Zgł. P. R. Niem. A37118). Spostrzeżenie to pozwala mieć nadzieję zbliżenia się przez wprowadzanie dalsze grup hypsochromowych do niezniszczalnej dotąd właściwej czerwieni siarkowej.

Ta sama firma (P. Ang. 235556) próbuje wyjaśnić znany wpływ związków miedzi przy otrzymywaniu barwników siarkowych zielonych, przyczem przewiduje powstawanie związków podwójnych przypominających podwójne cyjanki potasowo-miedziowe.

Soc. Chem. de la Grande Paroisse zgłasza (Zgł. P. R. Niem. S62800) otrzymywanie zieleni siarkowej z dwuazowanego 4-nitro-ortoaminofenolu, z którego dotąd otrzymywano czerń siarkową.

Otrzymywanie barwnika siarkowego z 1-metylo-4-izopropylofenantrenu (retenu) patentowała firma Skogens Kol-Aktiebolag. (P. R. Niem. 411651).

Szereg zieleni siarkowych z indofenoli otrzymanych z paraaminofenolu i jego pochodnych z aryloalkilo- i dwualkiloalfanaftyloamin i ich kwasów sulfonowych w obecności miedzi patentowała firma Ciba (P. Ang. 201540, 222624).

Ta sama firma patentowała barwnik z grupy hydronów (siarkowych, kadziowych) przez stapianie indofenolu karbazolowego z benzydyną. Zamiast indofenolu z fenolu można stosować indofenol z naftolu. (P. Ang. 210006).

Barwniki te stanowią przejście od barwników siarkowych do barwników kadziowych.

Postępy w technice barwników kadziowych (antrachinonowej i indygoidowej).

Postępy w tej osobliwej grupie barwników należy podzielić na następujące działy: produktów pośrednich dla barwników antrachinonowych i perylenowych i właściwych barwników oraz dział drugi barwników pochodnych indyga czyli tak zwanych indygoidów.

Wybitny surowiec, jak dotąd przy otrzymywaniu antrachinonu, stanowi an tracen, którego sposoby oczyszczania stanowią jeszcze poniekąd przedmiot zainteresowania. O. L. Beer (Zgł. P. R. Niem. B104654) zgłasza sposób oddzielania antracenu od karbazolu za pomocą pirydyny z potażem żrącym lub sodem metalicznym.

Teatrallin Ges. (Zgł. P. R. Niem. T26241) do tego samego celu poleca teatralinę i alkalja.

Otrzymywanie syntetycznego antrachinonu i jego pochodnych z kwasu ftalowego stanowi pierwszorzędny temat współczesnej techniki antrachinowej. Syntetyczny antrachinon powoli przyjmuje się w technice amerykańskiej.

Techniczne ulepszenia w produkcji betametyloantrachinonu zgłosili G. C. Bailey i Barret Co. (P. Amer. 1515325).

Scottish Dyes Lmtd. (P. Ang. 234533) rozszerzyła syntezę chinizaryny i jej pochodnych, kondensując z bezwodnikiem ftalowym chlorofenole względnie dwuchlorofenole, przyczem powstają obok oksyantrachinonów i ich chlorowcowe pochodne, głównie chlorochinizaryna.

W J. Am. Chem. Soc. **47**, 2357, (1925), O. R. Quayle i E. E. Reid podają szereg kondensacyj bezwodnika ftalowego z metafluorotoluolem, orto- i parafluoroetylobenzolem, meta-dwuizopropylobenzolem i innemi związkami. Przez nitrowanie ortobenzylobenzoesowego kwasu i następne utlenienie otrzymali dwunitroortobenzoilobenzoesowy kwas, który w środowisku stężonego kwasu siarkowego przechodzi w obecności kwasu borowego w 1, 8-dwunitroantrachinon.

W tem samem piśmie i numerze na stronicy 2011 R. A. Jacobson i R. Adams podają sposób syntezy antronów względnie antrachinonowych pochodnych z kwasu opianowego. F. Mayer i W. Fischbach otrzymali (Ber. **58**, 1251, 1925) antrony przez ogrzewanie bromku ortobromometylobenzoilowego i benzolu z bezwodnym chlorkiem glinowym, stosując chlorobenzol otrzymali 3-chloroantron.

M. Phillips w J. Ind. Ind. Eng. Chem. **17**, 721, (1925) podaje studja nad syntezą betachloroantrachinonu z bezwodnika ftalowego i chlorobenzolu i przemianę tegoż na cenny betaaminoantrachinon. H. de Diesbach i K. Strebel (Helv. Chim. Acta, **8**, 556, (1925) podają interesującą syntezę antrachinonu przez bromowanie fenylo-ortotolylowego ketonu.

Wysiłki otrzymania azydów grupy antrachinonowej podają K. Brass i O. Ziegler (Ber. **58**, 755 (1925). P. Ruggli i E. Brunner (Helv. Chim. Acta, **8**, 155 (1925) otrzymali 5, 6, 7, 8-czterochloroantrachinono-2-aldehyd i jego nitrowaną pochodną.

Tinktorjalne własności aminopochodnych antrachinonu, tak cenione przy farbowaniu jedwabiu octanowego (acetylocelulozy) znajdują zastosowanie i przy innych włóknach. Scottish Dyes Lmtd. zgłosiła barwienie niemi wełny i jedwabiu (P. Ang. 228634, 230130). Spostrzeżenie to zrobił już w roku 1913 J. S. Turski.

Rolę rtęci przy sulfonowaniu antrachinonu studjował A. Coppens (Rec. trav. chim. **44**, 907, (1925) który stwierdził jako produkt przejściowy 1-antrachinonortęciawy siarczan, przechodzący pod wpływem oleum do kwasu alfa sulfonowego. Sposób otrzymania kwasu 1-aminoantrachinono-2-karbonowego z antrachinonoizooksazolowych związków patentowała firma Badeńska (Zgł. P. R. Niem. B. 110797).

J. S. Turski i J. Grünwasser (Zakł. W. Przem. Org. i Farb. Pol. Warsz.y zbadali budowę dwuoksybenzantronu otrzymanego przez kondensację z alizaryni gliceryny według P. R. Niem. 187495 opracowanego przez Badeńska. Ten pro) dukt okazał się 1, 2-dwuoksy-5, 10-benzantronem, posiadającym w słabej mierze zdolność tworzenia laków na zaprawach, wówczas kiedy 3,4-dwuoksy-5,10-benzantron otrzymany przez G. A. Perkina (J. Chem. Soc. **117**, 698) i 1,2-dwuoksy-4,10-benzantron otrzymany przez już cytowanych autorów nie wykazują żadnych zdolności tworzenia laków na zaprawach metalicznych. J. S. Turski i H. Przyłuski zbadali kwas alizaryno-3-hydrazynosulfonowy, który, jak to było przewidywanem okazał się brunatnym barwnikiem na zaprawie glinowej, podczas kiedy alizaryno-3-hydrazyna żadnych zdolności tworzenia laków nie wykazuje, zachowując się w stosunku do zapraw analogicznie do 3-aminoalizaryny. Również brunatem na zaprawie glinowej okazał się kwas 1, 2-dwuoksy-3-hydrazynosulfonowy-5,10-dwuoksybenzantronu otrzymany przeż J. S. Turskiego i M. Fatersona w Zakł. W. Przem. Org. i Farb. Pol. Warsz.

W dziedzinie kwasowych barwników wełnianych grupy antrachinonu pojawił się szereg patentów. National Aniline and Chem. Co. podaje nową metodę otrzymywania zieleni cjaninowej alizarynowej (P. Amer. 1548768) z chinizaryny i paratoluidyny w środowisku ortodwuchlorobenzolu w obecności kwasu benzoesowego i pyłu cynkowego. F. Bayer opisuje (P. Ang. 240492) żółcienie i czerwienie kwasowe otrzymywane przez sulfonowanie dwuantrachinonyloamin (sulfonowane cyklantreny).

British Dyestuffs Corporation patentuje produkty kondensacji (P. Ang. 227923) dwuaminoantrachinonów z kwasami feniloglicynowemi lub dwuchlorowcoantrachinonów lub antrarufiny z kwasem aminobenzoesowym, jako świetne błękity na wełnę i jedwab octanowy.

Barwniki kadziowe grupy antrachinonu po staremu okazują się dotąd dziedziną niewyczerpaną. F. Bayer patentuje dalsze benzoilowane algole pochodne żółcienia benzoilowanego aminoantrachinonu. P. Ang. 231534 podaje szereg barwników pomarańczowych i czerwieni otrzymanych przez kondensację dwóch cząsteczek benzoilowanych aminoantrachinonu z amidami kwasów dwukarbonowych np. 4,4′-dwubenzaminoantrachinono-1,1′-oksamidu.

Tow. Przem. Chem. w Bazyleji (Ciba) zgłosiło (P. Ang. 231555) produkt stapiania kwasu 2-aminoantrachinono-3-karbonowego z alkaljami w obecności rozpuszczalników organicznych parafiny lub aniliny. Ta sama firma również zgłasza stosowanie chlorku cjanuru dla otrzymywania barwników kadziowych grupy antrachinonu (P. Ang. 233086, 237872).

M. L. B. patentuje oczyszczanie surowego błękitu indantrenowego przez ogrzewanie w środowisku stężonego kwasu siarkowego w obecności kwasu borowego. (P. Ang. 240168) przez co osiągnięto świetność odcienia. H. W. Stiegler (P. Amer. 1537507) otrzymał nowe barwniki kadziowe przez stapianie aminoantrachinonów z wodorotlenkiem potasowym w obecności nitrobenzolu. Z betaaminoantrachinonu powstaje brunat, a z alfaaminoantrachinonu błękit. Przez utlenianie surowego leukoindantrenu w środowisku kwasowym Du Pont Nemours (P. Amer.

1509864) osiąga pewne korzyści w produkcji. L. Cassella i Co. (P. Amer. 1509808) zgłasza sposób chlorowania indantrenu. Griesheim-Elektron otrzymuje trwałe żółcienie przez chlorowanie lub bromowanie żółcienia pyrazoloantronowego, otrzymywanego przez stapianie pyrazoloantronu z wodorotlenkiem potasowym (P. Ang. 235919).

Badeńska otrzymuje pochodne bistiazolowe (Zgł. P. R. Niem. 105795) przez kondensację 2-amino-1-merkaptoantrachinonu z siarczanem glyoksalu. Barwnik kadziowy antrachinono-1,2-tioksanton otrzymano przez kondensację 4-chloroantrachinonylo-1-uretanu z kwasem 4-chlorotiosalicylowym i następną hydrolizę. Produkt ten (P. Szwajc. 110794) może być rozpatrywany jako 2-chloro-7-amino-8,9-ftaloilotioksanton.

Interesujący sposób chlorowania podaje M. L. B. (P. Ang. 220304, 222125) np. w przypadku chlorowania dwubenzopyrenochinonu roztworem chloru w heksachloropochodnych.

W. R. Beisler i J. L. Bray (J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2371, 1925) otrzymali 1-benzamino-2-metyloantrachinon dla którego stwierdzili mniejsze powinowactwo do włókien roślinnych, niż dla żółcienia algolowego WG. (1-benzaminoantrachinon).

Wysiłki celem stworzenia barwników indantrenowych typu zoli indygowych zbliżają się ku coraz lepszym rezultatom. Scottish Dyes Lmtd. (P. Ang. 235247) patentuje trwałe leukopochodne antrachinonu przez ich kondensację z chloromrówczanem etylu w atmosferze wolnej od tlenu. Produkty te nierozpuszczalne w wodzie nadają się do druku i farbowania po zmydleniu. F. Bayer traktuje kadziowe barwniki środkami dyspersyjnemi (np. mydło monopolowe) (Zgł. P. R. Niem. F. 55599).

Barwniki pochodne dwubenzantronu (violantrony i izoviolantrony) w dalszym ciągu odgrywają wybitną rolę w literaturze patentowej. Benzantron, jak to stwierdzili w r. 1912 Scholl i Seer (Ann. **394**, 126, 154, 1912) w 1,9-benzantronie posiada czynne zdolne do podstawienia wodory 2- i γ, które przy stapianiu z alkaljami tworzą oksybenzantrony. Oksydwubenzantrony alkilowane dają ciemne zielenie, ciemnoniebieskie granaty i fiolety. Przy ostrożnem stapianiu odpowiednich pochodnych oksybenzantronu, względnie alkilo- lub aryloeterów powstają analogiczne barwniki (P. R. Niem. 413738). Przy nader umiarkowanem stapianiu benzantronu z alkaljami otrzymała Badeńska (P. R. Niem. 407838) 2,2′-dwubenzantronil, który stanowi produkt przejściowy do dwubenzantronu (violantronu).

Ten sam związek przez utlanianie w stężonym kwasie siarkowym dwutlenkiem manganu przechodzi w dwubenzantron (P. R. Niem. 409689, 411013). Również Badeńska patentowała (P. R. Niem. 411693, P. Ang. 232799) szereg barwników kadziowych szarych i czarnych, otrzymanych przez ogrzewanie z siarką nitrowanych dwubenzantronów (violantronów) w obecności tlenku miedzi lub trójsiarczku antymonowego. Scottish Dyes Lmtd. etyluje oksyviolantrony toluolosulfonianem betachloroetylu (P. Ang. 230600). Badeńska stwierdziła, że przy stapianiu benzantronu w alkoholowym wodorotlenku potasowym powstają obok siebie violantron i izoviolantron, które rozdzielają przez cząstkowe kadziowanie (P. R. Niem. 416028). R. G. Caswell i E. G. Marshall (P. Amer. 2526117) chlorują izoviolantron w środowisku chlorobenzolu z dobrą wydajnością. Kalle & Co. otrzymała szereg barwników kadziowych nowych przez ogrzewanie nitrowanych względnie chlorowanych dwubenzantronów z fenolami względnie paratoluidyną (Zgł. P. R. Niem, K. 87183). „Ciba“ stwierdziła, że przez traktowanie aminodwubenzantronów kwasem chromowym powstają czernie kadziowe. (P. Ang. 238225). Również przy traktowaniu wybarwień dwubenzantronowych na włóknie podchlorynami powstają trwałe czarne

wybarwienia. M. L. B. ogłosił szereg patentów tyczących się sposobów otrzymywania siarczków, merkaptanów, tioeterów, kwasów tioglikolowych benzantronilowych, co prowadzi bezpośrednio do syntezy tioindygoidów benzantronowych. (P. And. 238574). Przez ogrzewanie dwuoksydwubenzantronów z chlorkiem cynkowym i następne metylowanie paratoluilenosulfonianem metylu lub przez traktowanie ich kwasem borosiarkowym i dwutlenkiem manganowym z następnem metylowaniem powstaje szereg barwników kadziowych zielonych (Zgł. P. R. Niem. F. 54804, F. 54806). J. S. Turski otrzymał przez traktowanie violantronu kwasem hydroksylaminosulfonowym czerń kadziową o niebieskiej kadzi i wybarwieniach trwałych na chlor (prawdopodobnie dwuaminoviolantron, P. R. Niem. 287786). J. S. Turski i A. Riedel otrzymali aminobenzantron przez aminowanie benzantronu kwasem hydroksylaminowym, który po stopieniu z alkaljami dał analogiczny dwuaminoviolantron (Przem. Chem, **10**, 198, (1917). P. R. Niem. 287786). J. S. Turski i Hebdzyński otrzymali aminobenzantron przez redukowanie nitrobenzantronu otrzymanego w obecności kwasu borosiarkowego. Przez stapianie aminobenzantronu z wodorotlenkiem potasowym w obecności alkoholu powstaje czerń kadziowa o wiśniowej barwie kadzi (Przem. Chem. **10**, 198, 1927). Bayer & Co. (P. Ang. 237294) otrzymał antrachinonooksazyny z aminopurpuryny i kwasów antranilowego względnie salicylowego i następne utlenianie dwutlenkiem manganu w środowisku kwasu siarkowego. Te barwniki barwią również wełnę zielonkawo niebiesko i ciągną na zaprawę glinową.

Dziedzinę najnowszych badań i poszukiwań stanowią barwniki perylenowe pochodzące od perylenu. Są tu dwie podstawy do dojścia do pochodnych perylenu, pierwsza z dwunaftylu, częściowo z betadwunaftolu udoskonalona przez H. Pereira (Ann. Repts. **8**, 120, 1923) i druga z perinaftalenowych pochodnych jako to naftaliminy i naftindanony, które jak to zostało stwierdzone przez Kalle & Co. tworzą barwniki kadziowe przez stapianie z alkaljami. Obydwie syntezy jako też dokładne badanie chemizmu perylenu i jego pochodnych jest przedmiotem studjów i dzielnych prac A. Zinke'go i jego współpracowników. Otrzymywanie perylenu z betadwunaftolu stanowi przedmiot patentów Comp. Nat. de Mat. Col. et de Prod. Chim. (P. Ang. 226492) i polega na traktowaniu betadwunaftolu chlorkiem fosforu, oddestylowaniu utworzonego estru i jego destylacji z pyłkiem cynkowym i chlorkiem cynkowym. Czysty perylen posiada t. t. 265^0C. Chloropochodne o t. t. 294^0 i 325^0C perylenu otrzymał H. Pereira (P. Ang. 232261) przez ostrożne chlorowanie w roztworze lodowatego kwasu octowego, unikając utlenienia. Przy stosowaniu chlorku sulfurylu w roztworze chloroformu, jako środka chlorującego powstają dwa tetrachloroperyleny posiadające t. t. 294^0C i 310^0C. Nieco inną procedurę podają A. Zinke, A. Pongratz i K. Funke (Ber. **58**, 330, 1925), którzy roztwór perylenu w nitrobenzolu traktują mieszaniną kwasu solnego, lodowatego, octowego i wody utlenionej (perhydrolu), przyczem otrzymują 3,9-dwuchloroperylen o t. t. 280^0C i 3,4,9,10-tetrachloroperylen o t. t. 350^0C. Również A. Zinke, F. Linner i O. Wolfbauer otrzymali z 3,9-dwubromoperylenu przez utlenianie w stężonym kwasie siarkowym nowy chinon 3,9-perylenochinon (Ber. **58**, 323, 799, 2222, (1925). Z niego otrzymano 4,10-dwubenzoilopochodną, która daje się kondensować do izoviolantronu (fiolet indantrenowy). A. Zinke i F. Hanselmayer przez utlenianie powietrzem i właściwemi nadtlenkami produktu otrzymanego przez ogrzewanie betadwunaftolu i chlorku glinowego (Monatsh. **45**, 231 (1925), otrzymali 1,12-perylenochinon, który barwi bawełnę z kadzi na świetną żółcień cytrynową. Badeńska (P. R. Niem. 412120, 412827) zgłosiła szereg metod na otrzymywanie 2,5-dwuoksy-1,6-perylenochinonu przez ogrzewanie 1,1'-dwunaftylo-3,4,3',4'-dwuchinonu

lub betanaftochinonu z chlorkiem glinowym. Również barwnik kadziowy (czerwień) otrzymał H. Pereira przez benzoilowanie aminoperylenochinonu (Zgł. P. R. Niem. P. 44470) i brunatnawą czerń przez ogrzewanie 1,12-dwuoksyperylenu z wielosiarczkami. (P. R. Niem. 413565). Kalle & Co. (P. R. Niem. 406041) otrzymał barwniki pochodne perylenotetrakarboksydwuimidu, trudno kadziujące się i barwiące bawełnę na kolor bordo. Przez kondensację tych barwników z formaliną zdolność kadziowania wzrasta. Kondensacja przebiega szybciej w obecności glinu metalicznego i kwasu siarkowego. (P. R. Niem. 414026). Czerwienie grupy perylenowej otrzymano z formaldehydu tworzącego metoksygrupy lub przez kondensację w kwasie siarkowym z aromatycznemi węglowodorami (P. R. Niem. 414025). Badeńska przez kondensację perylenotetrakarboksydwuimidu z chlorkiem benzoilowym otrzymała cenne niebieskawe czerwienie (P. R. Niem. 411594). Kalle & Co. patentuje produkty kondensacji perylenotetrakarbonowego bezwodnika z substancjami zawierającemi zdolną do reakcji metylową lub metylenową grupę. (P. R. Niem. 413942) lub otrzymuje dwuimidy przez kondensację pomienionego związku z aminami, aminofenolami i t. p. (P. R. Niem. 412122). W tych rozmiarach zatem przedstawia się zapoczątkowanie wielkiej grupy barwników przyszłości.

W dziedzinie barwników kadziowych grupy indygoidów atrakcję dnia dzisiejszego stanowią przedewszystkiem rozpuszczalne estry enolowe pochodnych indyga względnie indygoidów znane pod nazwami zoli indygowych. Wprowadzamy to dowolne tłómaczenie nazwy międzynarodowej indigosol (indigo soluble), która w brzmieniu polskim zbliża się do nazwy soli indygowej, swego czasu produkowanej przez firmę Kalle & Co. Nowsze patenty z tej dziedziny ogłasza firma Durand & Huguenin (P. Ang. 231889, 237295). Sposób równoczesnego stosowania zoli indygowych z barwnikami rapidowemi zgłosiła firma Griesheim-Elektron (P. Ang. 228510). Referat o zolach indygowych pomieścił w Przemyśle Chemicznym (**11,** 342) znany polski kolorysta W. Kiełbasiński, do którego to referatu odsyłamy szerzej interesujących się kwestją zoli indygowych i ich chemizmem.

Pionierka w dziedzinie indygoidów, firma Ciba, dalej rozszerza zapoczątkowaną i tak niezwykle rozwiniętą przez siebie dziedzinę, coraz nowemi uzupełnieniami, noszącemi prawie charakter ostatecznego wyczerpywania zagadnień prawie natury teoretycznej. Tak wypracowała i opatentowała 2,3-antrachinonoindygo barwy niebieskawo zielonej z kwasu 2-aminoantrachinono-3-karbonowego, przechodząc przez odpowiedni antrachinonyloindoksyl. (P. Ang. 225544).

Niezwykle przyjemny sukces teoretyczny dla nauki polskiej osiągnął E. Sucharda przez syntezę symetrycznego indyga pirydynowego z kwasu pirydyno-3-glicyno-2-karbonowego (Roczniki chem. **5**, 453. Ber. **58,** 1824, 1925.) Osobliwość tego sukcesu polega na wypowiadanym przez wielu syntetyków organików poglądu, że indygo tej budowy jest prawdopodobnie wykluczonem. F. Bayer & Co. patentuje czerń indygoidową (P. R. Niem. 414537) z naftoizatyny i alfanaftolu lub alfaantrolu, i następne traktowanie chlorowcami (P. R. Niem. 241826, 241827). Ciba otrzymała brunaty i oliwy indygoidowe przez kondensację chlorowcowych pochodnych izatyny z betaalfanaftoindoksylem (P. Ang. 237385), np. 7-chloroizatyny z betaalfanaftoindoksylem. Również większe syntezy indygoidów prowadzi w dalszym ciągu M. L. B. (Hoechst). Przeprowadziła (P. Ang. 232230) kondensację paradwumetyloaminoanilidu tioizatyny z arylotioglykoloortokarbonowym kwasem w obecności bezwodnika octowego, otrzymując 4-metylo-6-chloro-6'-etoksytioindygo. Ta sa sama firma opatentowała (P. R. Niem. 411652) (P. Ang. 231567) chlorowcowe pochodne bisbetanaftotioindyga barwiącego zielonkawo czarno lub błękitnie. Ciba (P. Ang. 226373) otrzymała symetryczne tioindygo idąc przez utlenianie 9-chloro-

bisbetanaftotioindoksylu. M. L. B. otrzymała chlorowcowe pochodne bisbetanaftotioindyga przez chlorowcowanie kwasu naftaleno-2-tioglykolo-3-karbonowego i następną kondensację w bezwodniku octowym w obecności bezwodnego octanu sodowego (P. R. Niem. 414260). Asymetryczne naftotionafteny otrzymała Ciba (P. Ang. 221418, 236332) przez kondensację względnie chlorowanej naftotioizatyny lub ich paradwumetyloaminoanilidów z acenaftenonem i t. p. cykliczną grupę metylenową zawierającemi związkami. Również znaleziono cały szereg indygoidów otrzymanych przez kondensację naftotioindoksylu z izatyną, bromoizatyną, naftoindoksylem i t. p. związkami grupy indoksylu (P. Ang. 233831). Osobliwem uwieńczeniem studjów w dziedzinie tioindygoidów są produkty otrzymane przez kondensację paradwumetyloaminoanilidu z antrachinono- względnie antracenotioizatyną, z indoksylem, przyczem powstają zielone barwniki kadziowe wełniane, a barwniki antracenowe dają wybarwienia głębsze, niż odpowiednie barwniki antrachinowe (P. Ang. 210413, 235877). Firma Cassela & Co. otrzymuje tioindygoidy względnie tioindoksyl przez kondensację acetylowanych kwasów ortoaminoarylotioglykolowych w zimnym kwasie siarkowym (P. Ang. 234928, P. R. Niem. 410310, 414084). Tioindoksyl utleniają żelazocjankiem potasowym, otrzymując czerwienie kadziowe.

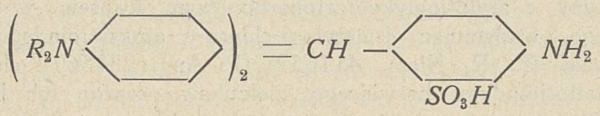
Na tem kończę przegląd postępów dotychczasowych w dziedzinie barwników kadziowych grupy antrachinonu, perylenu i indygoidowych.

Postępy w technice barwników innych grup: (Trójarylometanów, azynów, oksazynów i tioazynów i t. p. (względnie zasadowych).

W tej dziedzinie barwników również panują tendencje w kierunku otrzymywania barwników trwałych przeważnie chromowych zaprawowych. Typowym barwnikiem tej grupy jest otrzymany przez firmę Geigy eriochromazurol B, który otrzymuje się przez kondensację cząsteczki 2, 6-dwuchlorobenzoesowego aldehydu z dwoma molami kwasu ortokrezotynowego i następnie utlenienie otrzymanego leukozwiązku. Barwniki tej grupy, zawierające w położeniu 4- grupy chlorowcowe lub inne dobrze reagujące z aryloaminami grupy w pierścieniu aldehydu benzoesowego, przez chromowanie dają barwniki chromujące się z odcieniem czerwieńszym, niż barwnik zasadniczy. F. Bayer patentuje jeden z przypadków tej reakcji, mianowicie stosowanie ortochloroamin aromatycznych, np. 5-, lub 6-chloroortotoluidyny. Ciba otrzymała czysty trwały błękit na wełnę przez szczególniejszą kombinację eriochromazurolu z eriochromową czernią (P. Ang. 237096, 231446. P. R. Niem. 411593). Charakter tego związku jest zupełnie niejasny. Z grupy eriochromoazuroli F. Bayer patentowała (P. Am. 1532790) produkt kondensacji 2,6-dwuchlorobenzoesowego aldehydu z dwoma mol. 2,6-dwuoksy-metatoluolokarbonowym kwasem, przyczem tworzy się barwnik typu pyronowego, który przez chromowanie daje niebieskie wybarwienie, a sulfonowany intensywnie czerwone.

Inny patent (P. Ang. 234569, P. R. Niem. 406538) firmy Bayera podaje barwnik otrzymany przez kondensację hydrolu Michlera z kwasem alfanaftolo-2-karbono-7-sulfonowym, względnie 4,7-dwusulfonowym, i następne utlenianie otrzymanego leukozwiązku. Otrzymany barwnik jest granatem chromowym wełnianym.

Dwuazowanie aminotrójfenilometanowych barwników i następne sprzęganie z komponentami biernemi daje w dalszym ciągu ciekawe rezultaty. Ciba (P. Ang. 234950) otrzymała przez dwuazowanie aminotrójfenilometanów typu:



i następne sprzęganie z 1-arylo-5-pyrazolonami pochodnemi kwasów aminosalicylowego lub aminokrezotynowego czystą zieleń wełnianą chromową trwałą na potting i folusz.

M. Gomberg i H. R. Snow (J. Am. Chem. Soc. **47**, 198, 2022, (1925) otrzymali aurynę przez działanie czterochlorku węgla na fenol w obecności chlorku cynkowego, przyczem przejściowo powstaje 4,4'- i 2,4'-dwuoksybenzofenon. M. Gomberg i L. C. Anderson posunęli się dalej otrzymując na tej samej drodze krezoaurynę z orto-krezolu.

Z aniliny i bromoformu w obecności bronzu miedzianego przy temperaturze 125—130°*C*. otrzymał R. C. Shah pararozanilinę. W tych samych warunkach z orto i paratoluidyny powstają pochodne benzamidyny (J. Indian Inst. Sci. **7,** 205, (1925), R. D. Desai (J. Indian Inst. Sci. **7,** 235 — 251, (1925) stwierdził katalityczne działanie jodu przy reakcji dwufeniloaminy i czterochlorku węgla przy tworzeniu się trójfenilopararozaniliny.

Teatraaminodwufenilofuksynę otrzymali J. S. Turski i J. Daliński przez kondensację tetraaminodwufenilenodwufenilometanu z aniliną w obecności nitrobenzolu, o zabarwieniu fiołkowobrunatnem. (Zakł. W. Przem. Org. i Farb. Pol. Warsz.).

Griesheim-Elektron (P. Am. 1550534) patentuje ortochlorobenzyloetyloanilinę lub jej kwasy sulfonowe w zastosowaniu do barwników typu erioglaucyny.

W. H. Mills i jego uczniowie rozwijają grupę barwników polymetynowych, barwników wywoływanych promieniami światła słonecznego, skutkiem czego znajdują zastosowanie w fotografji. Tworzenie się tych barwnych substancyj wydaje się być związane z obecnością grup metylowych w pierścieniu azotowym chinaldyny i jej pochodnych. W. H. Mills. i R. Roper otrzymali nader wrażliwą zasadę przez działanie alkalji na alkojodki chinaldyny, np. z betanaftochinaldynoetojodku otrzymano krystaliczna zasadę. Z tej zasady otrzymuje się barwnik grupy karbocjaninowej wrażliwy na czerwienie. (J. Chem. Soc. **127,** 2466, (1925).

Poza tymi barwnikami otrzymano z tej samej grupy barwniki wyprowadzające się z 1-metylobenzotiazolu (W. H. Mills i W. T. K. Braunholtz, J. Chem. Soc. **123,** 2804, (1923).

F. Bayer patentuje (P. R. Niem. 410487, 415534, P. 232740) otrzymane przez działanie mrówczanu etylu na sole alfametyloindolenu i μ-metylobenzooksazolu barwniki zasadowe trwałe w praniu.

W. Koenig i W. Meier (J. prakt. Chem. **109,** 324, (1925) opisują kondenzację metobromku 1-metylobenzotiazolu i estru mrówczanego, przez co otrzymali barwnik barwiący wiskozę zaprawioną katanolem na kolor niebieskawo-czerwony. Barwnik otrzymany metylobenzoksazolu daje czerwonawą żółcień. W. Koenig podaje widma absorbcji (Z. angew. Chem. **38,** 743, 1925) dla całego szeregu barwników polymetynowych, pochodnych pyrolu lub indolu. O. Fischer, A. Mueller, i A. Vilsmeier (J. prakt. Chem. **109,** 69, [II] (1925) zauważyli, że barwniki izocjaninowe otrzymane z metojodo-4-chlorochinaldyny są identyczne z otrzymanemi przez działanie chlorku fosforawego na acetylometyloanilidy 4-chlorochinaldyny.

Ciba otrzymała brunat wełniany kadziowy przez traktowanie dwuazylidobenzochinonu chlorkiem tionylu (P. Ang. 237375). Dwuazylidobenzochinon powstaje przez ogrzewanie chinonu z aniliną w autoklawie przy jednoczesnem wprowadzaniu tlenu lub powietrza. (P. Ang. 215007). M. L. B. kondensuje chinony benzolu lub naftalinu z naftofenoksazynami, np. naftosulfam-3,4-fenazyną otrzymując brunatne

lub oliwkowe barwniki kadziowe, które zielenieją pod wpływem podchlorynów. (P. R. Niem. F. 55486).

Afga otrzymuje złociste kadziowe barwniki przez chlorowanie względnie bromowanie naftofenazyn lub dwunaftofenazyn z grupami oksy w położeniu peri do wiązania azynowego w pierścieniu naftalenowym. Perioksyaryloazyny otrzymuje się z odpowiednich kwasów sulfonowych azyn przez stapianie z alkaljami. (P. R. Niem. 394195). Z tej samej grupy barwników M. L. B. patentuje otrzymane (P. Ang. 237294) z naftaleno-1,4,5,8-tetrakarbonowego bezwodnika i dwóch moli ortofenilenodwuaminy żółtawą czerwień bawełnianą.

Znany twórca barwników E. Kehrmann i jego współpracownicy prowadzą dalej studja nad chinonoiminowemi barwnikami, otrzymując znowu cały szereg pochodnych safraniny indulin i podają nową drogę dla syntezy induliny 6B. (Helv. Chim. Acta, **8**, 665—676, 1925). Również otrzymali pochodne fluoroindyny, jako fenilotrifenazynooksazynę.

A. Coblentz i G. Heller podają (Helv. Chim. Acta, **8**, 1—31, 1925) cały szereg barwników otrzymanych z nitrozodwumetyloaniliny łącznie z błękitem Meldoli i sposobem otrzymywania 2-amino-5-dwumetyloaminofenylotiosulfonianu sodowego, produktu przejściowego przy błękicie metylenowym oraz cały szereg indofenoli, tioazyn i benzotiazoli.

J. S. Turski, K. Moniuszko i I. Fogelgarn otrzymali (Roczn. Chem. **6**. 747, 1926) kwasowe błękity kwasów sulfonowych błękitu Meldoli sulfonowanych w położeniu para lub peri do wiązania azotowego w pierścieniu naftalenowym. W tym samym artykule J. S. Turski i J. Bojanowski podają sulfoksoniowy związek fenoksazyny z nitrozodwumetyloaniliny i kwasów fenolosulfonowych, który okazał się w przeciwieństwie do poprzednich zasadowym ciemnoszarym barwnikiem.

Agfa patentuje tioazynę otrzymaną (P. Ang. 236795) przez redukowanie 2-oksy-3-ortonitrofenilomerkapto-1,4-naftochinonu jako zieleni chromowej wełnianej, która odpowiada barwnikowi otrzymanemu przez Cassella z betanaftochinonu i ortoaminoarylomerkaptanów. *). (D. n.).

JAN PROT.

PRZEGLĄD LITERATURY, DOTYCZĄCEJ MATERJAŁÓW WYBUCHOWYCH ZA ROK 1926.

A) Czasopisma.

Literatura polska, dotycząca materjałów wybuchowych, jest niebogata. Niema u nas, jak w innych krajach, czasopisma, poświęconego specjalnie tym zagadnieniom; również ilość inżynierów, zajmujących się u nas materjałami wybuchowemi, jest bardzo szczupła, i dlatego piśmiennictwo nie mogło rozwinąć się dostatecznie. Artykuły o materjałach wybuchowych są rozrzucone w wielu czasopismach i wskutek tego trzeba przewertować sporą ilość pism, zanim znajdzie się artykuł zasługujący na uwagę. Dlatego możliwe jest, że przypadkowo przeoczyłem niejedną pracę. Ponieważ dotychczasową specjalnością moją były materjały wybuchowe kruszące i dziedzina ta jest mi bliższą, przeto w niniejszem sprawozdaniu poświęciłem im większą uwagę.

W tomie VI Roczników chemji (str. 838), ogłosił ciekawy artykuł T. Urbański: „Fotograficzne badania przebiegu detonacji — kruszących materjałów wybuchowych". Dotychczasowe badania w tej dziedzinie miały na celu oznaczenie długości i czasu

*) W pierwszej części powyższego referatu na stronie 363 wiersz 3-ci od dołu zamiast 80% winno być 8%.

trwania płomieni; autor stara się dać na drodze fotograficznej obraz procesów, zachodzących w samym materjale podczas wybuchu. W tym celu napełnia rury szklane materjałem wybuchowym i fotografuje w nocy przy otwartym objektywie zjawiska świetlne, występujące w materjałach. Oczywiście, obrazy takie są zdjęciami integralnemi; dotychczas nie posiadamy bowiem przyrządów, któreby pozwalały na robienie w ciągu sekundy tysięcy zdjęć przedmiotu świecącego. Fotografje, które podaje autor, wykazują plamy, smugi i ciemne linje w materjale wybuchowym podczas eksplozji. Autor wyjaśnia powstawanie zaciemnień tem, że przy rozkładzie i utlenieniu materjału wybuchowego mogą zachodzić różne procesy o rozmaitym efekcie cieplnym; wskutek tego powstające gazy mogą mieć odmienne temperatury, które nie wyrównują się, wskutek zbyt krótkiego czasu trwania wybuchu, i dlatego intensywność światła, wysyłanego przez nie, jest rozmaita. U wylotu rury szklanej, płomień jest większy niż przy inicjatorze; o ile stworzyć we środku rury przestrzeń pustą, nie wypełnioną materjałem wybuchowym, to na fotografji jest ona najjaśniejszą; oba zjawiska te dowodzą, że składowe siły działania materjału wybuchowego mają kierunek postępowania fali detonacyjnej, co było już zauważone przez Kasta i Kaysera. Dalej autor stwierdza, że zauważył na niektórych fotografjach „wyraźną formę spiralną pasm ciemnych i jasnych, która najwidoczniej wskazuje na śrubową drogę postępowania fali detonacyjnej". Na przedstawionych fotografjach nie zauważyłem form spiralnych pasm, i sądzę, że tak daleko idący wniosek jest nieco przedwczesny, tembardziej, że obrazy są zdjęciami integralnemi i nie pozwalają na dokładną obserwację drogi postępowania fali detonacyjnej. Nakoniec, autor porównywa obraz fali detonacyjnej, powstałej pod działaniem inicjatora, z falą, powstającą po umieszczeniu we środku rury pustej przestrzeni, to zn. powstająca wskutek działaniu bodźca wybuchowego; obrazy obu tych fal są identyczne i dlatego autor stwierdza, że pod wpływem obu tych czynników fala detonacyjna jest identyczna. Artykuł jest bardzo ciekawie napisany i porusza zagadnienia, które dotychczas w literaturze rozpatrywane nie były. — Latem 1925 r. urządziła Sp. Akc. „Lignoza", w jednej ze swych fabryk, cykl odczytów dla techników strzelniczych, inżynierów górniczych i ich przełożonych o materjałach wybuchowych i o ich użyciu w kopalniach. Odczyty te opracowali i wygłosili dyrektorzy i inżynierowie zarówno Sp. Akc. „Lignoza", jak i niektórych kopalń górnośląskich. Były one wygłoszone w języku polskim i niemieckim, zależnie od tego jakim językiem władali słuchacze. Cykl wykładów tych został ogłoszony: w dwutygodniku „Przegląd Górniczo-Hutniczy", (wychodzącym w Dąbrowie Górniczej), w niemieckim czasopiśmie „Kohle und Erz" (wychodzącem w Berlinie), oraz został wydany dla celów reklamowych w oddzielnej broszurce w języku niemieckim. Odczyty te opracowali: 1. inż. J. Prot: „Krótki zarys własności i działania materjałów wybuchowych"; 2. dyr. dr. inż. K. Witte: „Materjały wybuchowe najczęściej używane w polskiem górnictwie węglowem"; 3. dyr. inż. H. Freytag von Loringhofen i inż. J. Barcikowski: „Środki zapalcze w górnictwie"; 4. dyr. A. von Oheimb i dyr. inż. Szymański: „Technik strzelniczy i jego zadania"; 5. dyr. A. von Oheimb i dyr. inż. J. Juroff: „O niebezpieczeństwach przy wykonywaniu robót strzelniczych, ze szczególnem uwzględnieniem gazu kopalnianego i pyłu węglowego i o środkach ich zwalczania"; 6. dyr. A. v. Oheimb: „O praktycznem wykonywaniu robót strzelniczych i o znaczeniu gospodarczem prawidłowego wyboru materjałów wybuchowych".

Odczyty te nie przyniosły nic nowego, coby już nie było znane w literaturze; są one napisane bardzo jasno i popularnie, i dlatego należycie informują górników i szersze koła społeczeństwa o najważniejszych zagadnieniach w przemyśle materjałów wybuchowych i o niebezpieczeństwach, grożących górnikom przy wykonywaniu ich

ciężkiej pracy. — W jednym z dalszych numerów „Przeglądu Górniczo-Hutniczego", umieszczony jest artykuł inż. T. Urbańskiego, p. t. „Zachowanie się materjału wybuchowego w otworze wiertniczym". (Ten sam artykuł ukazał się w nr. 4 „Zeitschrift des Oberschlesischen Berg- u. Huettenmaennischen Vereins zu Katowice"). Najbardziej rozpowszechnioną i najprostszą próbą, kontrolującą dobroć materjałów wybuchowych górniczych na powierzchni, jest oznaczenie odległości przenoszenia wybuchu, które jest wielkością charakterystyczną dla każdego „strzeliwa"; gęstość materjałów wybuchowych w naboju ma tu wielkie znaczenie. Przy przeprowadzaniu tego rodzaju doświadczeń, występuje zasadnicza różnica między materjałami wybuchowemi amonowo-saletrzanemi i chloranowemi. N. p. Chloratyt nr. 3 nie odchodzi całkowicie na wolnej przestrzeni nawet spłonką nr. 8, w otworze wiertniczym natomiast wybucha całkowicie nawet od spłonki nr. 3; dlatego materjał ten, detonując na wolnej przestrzeni, nie przenosi detonacji. Odwrotnie, materjał wybuchowy amonowo-saletrzany „Venderyt", silnie wybucha na powierzchni i doskonale przenosi detonację, natomiast zawodzi w otworze wiertniczym. Celem pracy T. Urbańskiego jest wyjaśnienie, z jakiej przyczyny zachodzą te różnice w zachowaniu się materjałów wybuchowych. Każdy materjał wybuchowy posiada pewną szybkość detonacji, zależną od przekroju naboju, gęstości i od trwałości otoczki. Szybkość detonacji zwiększa się stopniowo ze wzrostem gęstości, lecz tylko do pewnej granicy; szybkość detonacji czystych nitrozwiązków osiąga pewną wartość stałą, która już nie zwiększa się ze wzrostem gęstości materjału. Szybkość detonacji stałych mieszanin wybuchowych, osiąga ze wzrostem gęstości materjału pewne maksimum, poczem raptownie spada. W otworze wiertniczym naboje, najbardziej odległe od spłonki, mogą być, wskutek nagłego ciśnienia gazów powybuchowych, tak silnie zgniecione, że gęstość ich zwiększy się znacznie, i detonacja stanie się już niemożliwą. O ile między nabojem, zaopatrzonym w spłonkę, i przybitką, znajduje się pusta przestrzeń, to gazy powybuchowe rozszerzają się głównie w kierunku pustej przestrzeni i nie zgniatają materjału wybuchowego. W przestrzeni zamkniętej przenoszenie detonacji wzrasta; u materjałów wybuchowych amonowo-saletrzanych, nie jest ono znaczne; bardzo wielkie jest ono natomiast u materjałów wybuchowych chloranowych i nadchloranowych. Przy detonacji materjałów wybuchowych chloranowych i nadchloranowych tworzy się gazów powybuchowych znacznie mniej, niż przy detonacji materjałów amonowo-saletrzanych, i dlatego niebezpieczeństwo zgniecenia pierwszych jest mniejsze niż drugich. Aby móc zdać sobie sprawę z dobroci materjału wybuchowego, należy znać zależność szybkości detonacji i przenoszenia detonacji od gęstości; im mniejszy wpływ wywiera wzrost gęstości materjałów wybuchowych na przenoszenie detonacji i na szybkość detonacji, tem materjał jest lepszy. — O technice strzelniczej w kopalniach węgla znajdujemy ciekawą pracę inż. J. Blitka. Autor sformułował tu dokładnie, jakie wymagania winien stawiać górnik materjałom wybuchowym, jak je stosować, dalej opisuje jakiemi środkami można zmniejszyć zużycie strzeliwa, które w ogólnej kalkulacji cen węgla ma dość duże znaczenie; jakie są powody zawodzenia materjału wybuchowego z winy fabrykanta, a jakie z winy górnika, jakie są obowiązki technika strzelniczego w kopalni, jego zadania i cele. Artykuł jest napisany jasno i przekonywująco; jest poświęcony sprawom górniczym, a nie zagadnieniom, dotyczącym materjałów wybuchowych. — Wychodzący w Polsce miesięcznik „Zeitschrift des Oberschlesischen Berg- u. Huettenmaennischen Vereins", zawiera często artykuły o materjałach wybuchowych. Taką ciekawą pracę znajdujemy w nrze 4, dyr. dra K. Wittego p. t.: „Zastosowanie materjałów wybuchowych w kopalnictwie węglowem. Czy jeden materjał wybuchowy może zadośćuczynić wszystkim gospodarczym wymaganiom przy wydobywaniu węgla?"

Podając na początku swego artykułu historyczny rozwój strzeliwa, autor przechodzi do zadań, jakie nakłada górnictwo na fabrykantów materjałów wybuchowych. Dla górnika ważnem jest, aby wydajność kopalni była duża i aby otrzymać możliwie duże bryły węgla z wykluczeniem mniejszych sortymentów i pyłu. Są to dążenia bardzo trudne do urzeczywistnienia, ponieważ wydajność przy wydobywaniu węgla zwiększa się wówczas, gdy każdy strzał wyrywa jaknajwiększą ilość węgla, a więc wówczas, gdy zastosować materjał wybuchowy o własnościach wybitnie kruszących. Jednak kruszący materjał wybuchowy miażdży węgiel, a przez to daje dużo pyłu i mniejszych kawałków. Naodwrót, większe kawały i mało pyłu dają materjały wybuchowe o działaniu mniej kruszącem, a bardziej rozsuwającem (np. czarny proch, saletra wybuchowa), ale wówczas ilość wyrwanego przez strzał węgla jest mniejsza. W ostatnich czasach fabrykanci wypuścili na rynek cały szereg materjałów wybuchowych, które, będąc materjałami kruszącemi, miały zastępować czarny proch; materjały te jednak albo wcale nie znalazły zastosowania, albo są mało używane. (Lignozyty C, E, G). Materjały o działaniu rozsuwającem, tem różnią się od materjałów wybitnie kruszących, że posiadają mniejszą szybkość detonacji, chociaż wybrzuszenie ich w ołowianym bloku Trauzla może być znaczne; w laboratorjum można jednak poznać po kształcie wybrzuszenia, jaki charakter ma badany materjał, mianowicie, po przepiłowaniu bloku okazuje się, że strzeliwa o działaniu kruszącem dają wybrzuszenie o kształcie zbliżonym do gruszki, strzeliwa zaś o działaniu rozsuwającem — zbliżonym do jajka. Następnie autor przedstawia swe doświadczenia ze strzelaniem z pustą przestrzenią. Przy załadowaniu materjału wybuchowego do otworu wiertniczego — tylko część energji strzeliwa zużywa się na rozsuwanie brył węglowych, reszta zaś idzie na miażdżenie węgla w sąsiedztwie otworu. Powodem tego jest, że masy gazów przy wybuchu powstają tak bardzo szybko, że działają na stosunkowo małej powierzchni i nie mogą zdążyć wtłoczyć się do rysów i szczelin w węglu. Przez pozostawienie pustej przestrzeni między strzeliwem i przybitką, względnie między poszczególnemi nabojami materjału, powierzchnia, na którą działają gazy powybuchowe, zostaje sztucznie zwiększona i wskutek tego zmniejsza się miażdżące działanie materjału wybuchowego. Autor przeprowadził swe doświadczenia w grubościennych rurach ołowianych, do których wsunął naprzód nabój, następnie pozostawił pustą przestrzeń, w końcu zaś rury umieścił przybitkę z gliny. Otóż okazało się, że po strzale powstają dwa wybrzuszenia: rozerwanie na początku rury (tam gdzie był przed strzałem materjał wybuchowy) i widoczne wybrzuszenie w miejscu, gdzie zaczyna się przybitka; jest to dowodem, że fala detonacji odbiła się od powierzchni przybitki i nastąpiły tu zjawiska interferencji fal (prawdopodobnie fale stojące), które spowodowały utworzenie się wybrzuszenia. W końcu swego artykułu autor rozpatruje własności rozmaitych gatunków węgla i tłómaczy, że każdy gatunek wymaga innego rodzaju strzeliwa, że przeto wynalezienie jednego materjału wybuchowego, dającego dobre wyniki przy strzelaniu w każdym gatunku węgla, jest niemożliwe. — Zarówno w literaturze polskiej, jak i w niemieckiej, dużo miejsca zajmuje spór między fabrykantami stałych materjałów wybuchowych i materjałów z ciekłem powietrzem. Podczas wojny, gdy brak było azotu (kwasu azotowego i jego soli), niektóre zakłady przemysłowe zaprowadziły u siebie urządzenia do skraplania powietrza, i, napajając ciekłem powietrzem pewne substancje chłonne, jak mączkę drzewną, sadzę, mączkę korkową i t. d., tworzyły w ten sposób strzeliwa dla kopalń. Po wojnie niektóre z zakładów tych przeszły na materjały wybuchowe stałe, inne strzelają dalej ciekłem powietrzem. Między temi zasadniczo różnemi sposobami sporządzania strzeliw, rozpoczyna się po wojnie energiczna konkurencja, której odgłosy znajdujemy w literaturze. Stronnicy stałych materjałów wybuchowych twierdzą, że

„oxyliquit“ (tak nazywają substancję, napojoną ciekłem powietrzem) niema nigdy stałego, zdefinjowanego składu i dlatego nie można zgóry przewidzieć jak będzie działał; ciekłe powietrze bowiem szybko paruje, a pracy nie da się tak dokładnie uregulować, aby każdy nabój był nasycony ciekłem powietrzem stale przez jednakową ilość czasu, i aby każdy strzał następował zawsze po ulywie jednakowego czasu od chwili wyjęcia naboju z ciekłego powietrza. Wskutek tego naboje przy wystrzale mają skład rozmaity, a przecież wymaga się od materjałów wybuchowych, aby ich skład chemiczny był zawsze jednakowy. Wskutek szybkiego ulatniania się powietrza z naboji, może się łatwo zdarzyć, że tlenu nie wystarczy dla utlenienia całego węgla, zawartego w naboju; w następstwie tego mogą zachodzić zatrucia załogi przez tworzący się przy strzale tlenek węgla, a następnie wybuchy pyłu gazowego przez spalanie się gorącego tlenku węgla na dwutlenek, już po wybuchu kosztem powietrza chodnika. Ze względu na to — używanie oxyliquitu zostało wzbronione w kopalniach, w których występuje niebezpieczny pył węglowy. Następnie sam sposób napajania naboi ciekłem powietrzem, nie jest bezpieczny; naczynia z tlenem przenosi się wdół do kopalni i tam dopiero bezpośrednio przed strzelaniem macza się w nich naboje; może się łatwo zdarzyć, że część ciekłego tlenu wyleje się na miałki węgiel i wytworzy z nim mieszaninę wybuchową, która zapali się od płomienia lampki górniczej; również ubranie górnika, oblane ciekłem powietrzem, może łatwo zapalić się od płomienia. Nakoniec, postawienie urządzenia do skraplania powietrza, wymaga wielkich kosztów inwestycyjnych, a potem amortyzacyjnych; po obliczeniu tych kosztów, okaże się, że wydobywanie węgla przy pomocy oxyliquitu nie jest tańsze, niż przy używaniu stałych materjałów wybuchowych. Stronnicy strzelania oxyliquitem zbijają argumenty swych przeciwników, mówiąc, że najważniejszem zagadnieniem jest, czy strzelenie oxyliquitem gospodarczo opłaca się i czy wywołuje ono rzeczywiście więcej nieszczęśliwych wypadków, niż strzelanie stałemi materjałami wybuchowemi. Co do innych zarzutów, to twierdzą oni, że okres czasu od wyjęcia naboju z naczynia z ciekłem powietrzem do momentu, aż tyle powietrza ulotni się, że w materjale nie będzie już nadmiaru tlenu — trwa 11 minut; jest to czas dostatecznie długi, aby wszystkie przygotowania do oddania strzału ukończyć. Dalej twierdzą, że każdy gatunek węgla posiada pewną wilgotność; woda ta przez polanie węgla ciekłym tlenem, zamarza i chroni węgiel od dalszego wchłaniania ciekłego tlenu; o ile więc nawet tworzą się gazy, to wskutek niskiej temperatury skraplają się one częściowo, w każdym razie zatracają swe własności wybuchowe; rozumowanie to zostało potwierdzone przez doświadczenia. Nakoniec, co do nieszczęśliwych wypadków, to zwolennicy oxyliquitu twierdzą na zasadzie statystyki urzędowej, że wypadki są częstsze przy używaniu stałych materjałów wybuchowych; przeciwnicy ich zaś twierdzą, na zasadzie tej samej statystyki urzędowej, że jest przeciwnie, i w tej sprawie ogłoszono wiele artykułów pro i contra. Sądzę, że spór zeszedł na niewłaściwe tory; wiadomo powszechnie, że statystykę, można w pewnych warunkach naginać dowolnie do swych celów; stwierdzenie, czy bezpieczniejsze jest strzelanie oxyliquitem, czy też stałemi materjałami wybuchowemi, jest rzeczą nie zainteresowanych fabrykantów, ale odpowiednich bezpartyjnych urzędów. Fakt, że postawione podczas wojny urządzenia do skraplania powietrza, nie zostały po wojnie zniesione, względnie, że przedwojenni wytwórcy stałych strzeliw, nie produkują po wojnie oxyliquitu — dowodzi, że oba sposoby mają dziś gospodarczo swą rację bytu, i tylko rozwój, względnie ulepszenia jednej z tych metod, może zlikwidować drugą. (C. d. n.).

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Kazimierza Figwera.